

SÉRIE A : N° 2018

N° D'ORDRE : 2885

# THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M<sup>lle</sup> Thérèse PETITPAS

---

1<sup>re</sup> THÈSE

Gélatinisation des Nitrocelluloses

2<sup>e</sup> THÈSE

Propositions données par la Faculté

*Soutenues le*

*1943 devant la Commission d'examen*

MM. G. BERTRAND, *Président*

P. PASCAL }  
L. WYART } *Examineurs*

PARIS  
IMPRIMERIE NATIONALE

—  
1943



SÉRIE A : N° 2018

N° D'ORDRE : 2885

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M<sup>lle</sup> Thérèse PETITPAS

---

1<sup>re</sup> THÈSE

Gélatinisation des Nitrocelluloses

2<sup>e</sup> THÈSE

Propositions données par la Faculté

*Soutenues le*

*1943 devant la Commission d'examen*

MM. G. BERTRAND, *Président*

P. PASCAL  
L. WYART } *Examineurs*

PARIS  
IMPRIMERIE NATIONALE

---

1943

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

## MM.

*Doyens honoraires*..... M. MOLLIARD.  
M. CH. MAURAIN.

*Doyen*..... M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

|                                  |                 |                |              |
|----------------------------------|-----------------|----------------|--------------|
| <i>Professeurs honoraires</i> .. | LÉON BRILLOUIN. | G. BERTRAND.   | CAULLERY.    |
|                                  | AUGER.          | CH. FAERY.     | CARTAN.      |
|                                  | DANGEARD.       | LÉON BERTRAND. | E. BOREL.    |
|                                  | LESPIEAU.       | WINTREBERT.    | A. COTTON.   |
|                                  | VESSIOT.        | DUBOSQ.        | J. DRACH.    |
|                                  | PORTIER.        | BOHN.          | M. GUICHARD. |
|                                  | LAPICQUE.       | RABAUD.        | LABROUSTE.   |

## PROFESSEURS.

|                   |   |                                                   |                               |                                             |
|-------------------|---|---------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| Charles-PÉREZ.... | T | Zoologie.                                         | M. CURIE.....                 | Physique (P. C. B.).                        |
| L. BLARINGHEM...  | T | Botanique.                                        | G. RIBAUD.....                | T Hautes températures.                      |
| G. JULIA.....     | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | CHAZY.....                    | T Mécanique analytique.                     |
| C. MAUGUIN.....   | T | Minéralogie.                                      | GAULT.....                    | Chimie (P. C. B.).                          |
| A. DENJOY.....    | T | Géométrie supérieure.                             | CROZE.....                    | T Physique théorique et Physique céleste.   |
| L. LUTAUD.....    | T | Géographie physique et Géologie dynamique.        | DUPONT.....                   | T Théories chimiques.                       |
| G. BRUHAT.....    | T | Physique.                                         | VALIRON.....                  | T Calcul différentiel et intégral.          |
| E. DARMOIS.....   | T | Enseignement de Physique.                         | BARRABÉ.....                  | Géologie structurale et géologie appliquée. |
| A. DEBIERNE.....  | T | Physique générale et Radio-activité.              | MILLOT.....                   | Biologie animale (P. C. B.).                |
| L. DUNOYER.....   | T | Chimie physique.                                  | F. PERRIN.....                | Théories physiques.                         |
| M. JAVILLIER....  | T | Chimie biologique.                                | VAVON.....                    | T Analyse et mesures chimiques.             |
| Henri VILLAT....  | T | Mécanique des fluides et applications.            | G. DARMOIS....                | T Mathématiques générales.                  |
| Ch. JACOB.....    | T | Géologie.                                         | CHATTON.....                  | T Biologie maritime.                        |
| P. PASCAL.....    | T | Chimie générale.                                  | AUBEL.....                    | Chimie biologique.                          |
| M. FRÉCHET....    | T | Calcul des Probabilités et Physique mathématique. | J. BOURCART....               | Géographie physique et Géologie dynamique.  |
| E. ESCLANGON...   | T | Astronomie.                                       | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE. | Physique générale et Radio-activité.        |
| H. BÉGHIN.....    | T | Mécanique physique et expérimentale.              | PLANTEFOL....                 | Biologie végétale (P. C. B.).               |
| FOCH.....         | T | Mécanique expérimentale des fluides.              | CABANNES.....                 | T Recherches physiques.                     |
| PAUTHENIER....    | T | Électrotechnique générale.                        | GRASSÉ.....                   | T Zoologie (Évolution des êtres organisés). |
| DE BROGLIE....    | T | Théories physiques.                               | PRÉVOST.....                  | Chimie organique.                           |
| CHRÉTIEN.....     |   | Optique appliquée.                                | BOULIGAND....                 | Mathématiques.                              |
| PRÉNANT.....      | T | Anatomie et Histologie comparées.                 | CHAUDRON....                  | Chimie (P. C. B.).                          |
| VILLEY.....       |   | Mécanique physique et expérimentale.              | WYART.....                    | Minéralogie.                                |
| COMBES.....       | T | Physiologie végétale.                             | TEISSIER.....                 | Zoologie.                                   |
| GARNIER.....      | T | Application de l'analyse à la géométrie.          | MANGENOT....                  | Biologie végét. (P. C. B.).                 |
| PÉRÈS.....        | T | Mécanique rationnelle.                            | P. AUGER.....                 | Physique.                                   |
| HACKSPILL.....    | T | Chimie minérale.                                  | MONNIER.....                  | Physiologie générale.                       |
| TOUSSAINT.....    |   | Technique Aéronautique.                           | PIVETEAU.....                 | Géologie.                                   |
|                   |   |                                                   | ROCARD.....                   | Physique.                                   |
|                   |   |                                                   | H. CARTAN....                 | Calcul différentiel.                        |
|                   |   |                                                   | SCHAEFFER....                 | T Physiologie générale.                     |
|                   |   |                                                   | LAFFITTE.....                 | Chimie (P. C. B.).                          |

*Secrétaire*..... A. PACAUD.

*Secrétaire honoraire*..... D. TOMBECK.



À MES PARENTS

À Monsieur JEAN DESMAROUX  
Ingénieur général  
des Services chimiques de l'État

*Hommage de très profonde reconnaissance*

Ce travail a été effectué au Laboratoire central des Poudres, maintenant Laboratoire central des Services chimiques de l'État, sous la direction de M. Jean DESMAROUX, ingénieur général, et de M. Marcel MATHIEU, chargé de recherches. Je leur exprime ici toute ma gratitude pour les encouragements, l'aide et l'enthousiasme qu'ils m'ont toujours si largement apportés.

M. DESMAROUX, dans tous ses travaux, s'est attaché à étudier les réactions de gélatinisation des dérivés de la cellulose; d'autre part, M. MATHIEU dans sa thèse et dans ses différents travaux, a montré l'importance des réactions chimiques se passant à l'état solide. J'ai essayé d'apporter une contribution à ces études en considérant la gélatinisation de la nitrocellulose comme un type de réaction se passant à l'état solide.

Je remercie la Direction des Industries chimiques de l'État, qui a bien voulu me permettre de publier ce travail.

Je remercie également MM. VANDONI, DESSEIGNE et BRISSAUD, ingénieurs au Laboratoire central, pour leur amicale collaboration.

Je dois signaler que ce travail n'a pas été interrompu par les événements de 1940, grâce à la très large hospitalité qui m'a été offerte par Monsieur le Professeur LAMARQUE à la Faculté de médecine de Montpellier.

Enfin, je prie M. le Professeur Gabriel BERTRAND, qui a bien voulu présider ce jury, ainsi que MM. les Professeurs PASCAL et WYART, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.



# TABLE DES MATIÈRES.

|                                                                                                                                                  | Pages. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| INTRODUCTION.                                                                                                                                    |        |
| Définition de la gélatinisation et caractères d'un gélatinisant.....                                                                             | 9      |
| PREMIÈRE PARTIE.                                                                                                                                 |        |
| <i>Repères thermodynamiques.</i>                                                                                                                 |        |
| CHAPITRE PREMIER.                                                                                                                                |        |
| Définition de «l'activité» d'un gélatinisant.....                                                                                                | 13     |
| CHAPITRE II.                                                                                                                                     |        |
| Méthodes d'étude.....                                                                                                                            | 14     |
| I. Matières premières utilisées : gélatinisants (cétones, esters des acides gras, nitrates alcooliques); nitrocelluloses. ....                   | 15     |
| II. Méthodes expérimentales. (Phase vapeur, milieu liquide). ....                                                                                | 18     |
| CHAPITRE III.                                                                                                                                    |        |
| Résultats de l'absorption .....                                                                                                                  | 19     |
| Résultats numériques. Remarques sur les différentes courbes d'absorption.....                                                                    | 20     |
| DEUXIÈME PARTIE.                                                                                                                                 |        |
| <i>Structure des phases fibreuses nitrocellulose-gélatinisant.</i>                                                                               |        |
| CHAPITRE PREMIER.                                                                                                                                |        |
| Méthodes expérimentales .....                                                                                                                    | 33     |
| I. Appareils.....                                                                                                                                | 33     |
| II. Mode d'examen. (Phase vapeur, milieu liquide). ....                                                                                          | 34     |
| CHAPITRE II.                                                                                                                                     |        |
| Caractères des diagrammes obtenus. Cétones. Esters. Nitrates.....                                                                                | 35     |
| Réversibilité des diagrammes.....                                                                                                                | 42     |
| CHAPITRE III.                                                                                                                                    |        |
| Construction des mailles des phases fibreuses : nitrocellulose-gélatinisant au moyen du réseau polaire. ....                                     | 42     |
| CHAPITRE IV.                                                                                                                                     |        |
| Propriétés mécaniques, et optiques des nitrocelluloses gélatinisées.....                                                                         | 46     |
| TROISIÈME PARTIE.                                                                                                                                |        |
| <i>Gélatinisation et solubilité de la nitrocellulose.</i>                                                                                        |        |
| Influence du taux d'azote sur la gélatinisation et la solubilité. Différence de solubilité entre phase vapeur et milieu liquide. Conclusion..... | 48     |
| RÉSUMÉ.....                                                                                                                                      | 51     |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                                                                               | 55     |



# GÉLATINISATION DES NITROCELLULOSES.

## INTRODUCTION.

### Définitions.

La gélatinisation de la cellulose et de ses dérivés a été depuis longtemps, l'objet de nombreuses études. L'industrie des matières plastiques est très intéressée par ce phénomène et d'autre part, l'étude au laboratoire de la gélatinisation peut apporter une contribution à la connaissance de la structure de la cellulose et d'une manière plus générale à la chimie des macromolécules.

On sait que la cellulose est constituée par un enchaînement de restes de cellobiose formés eux-mêmes de la liaison (1-4) entre deux résidus de glucose  $\beta$ . La nitrocellulose est un ester de la cellulose dans lequel les groupes -OH sont remplacés partiellement ou totalement par des groupes -ONO<sub>2</sub>. Le maximum de taux d'azote est de 14,14 p. 100 d'azote; il est atteint lorsque l'on a trois groupes ONO<sub>2</sub> par anneau en C<sub>6</sub>. La nitration a lieu en milieu hétérogène, les fibres de cellulose plongées dans le bain nitrant conservent leur structure fibreuse. Nous verrons plus loin comment les études au moyen des rayons X permettent de distinguer les différentes nitrocelluloses en fonction du taux d'azote.

Il est nécessaire ici de préciser le sens du terme : « gélatinisation ». Dans le langage ordinaire, on dit qu'une substance gélatinise un produit, par exemple la nitrocellulose, lorsque mélangée à ce produit, elle lui donne certaines propriétés plastiques. Nous donnerons à ce terme un sens plus large en appelant gélatinisation toute la série des transformations de la fibre de nitrocellulose depuis le début de l'absorption du gélatinisant jusqu'à la dissolution complète (quand celle-ci se produit). Ce terme de dissolution complète a besoin lui-même d'être précisé, quand il s'agit comme ici de la dissolution de molécules polymères. La *dissolution* consiste dans le relâchement progressif puis dans la coupure des liaisons secondaires qui relient entre elles les chaînes de valences principales. Cette dissolution est progressive en ce sens que toutes les liaisons secondaires ne sont pas coupées simultanément. Il y a donc passage continu de la gélatinisation à la dissolution. Dans la dissolution parfaite toutes les valences secondaires des chaînes principales ne sont plus en liaison qu'avec le dissolvant.

### Études antérieures.

Les travaux poursuivis dans les laboratoires sont généralement orientés suivant deux voies en apparence différentes : les auteurs étudient la thermodynamique du phénomène ou au contraire s'intéressent aux problèmes de structure, qui tiennent une place capitale dans l'étude des composés de la cellulose.

Ainsi Ch. G. BOISSONAS et K. H. MEYER étudient la chaleur et l'entropie de formation de certains mélanges binaires, dont l'un des composants est une molécule en chaîne, entre autres le mélange nitrocellulose-cyclohexanone, et constatent que, pour ces mélanges, l'entropie de dilution est beaucoup plus grande que pour une solution idéale (1).

S. PAPKOV, S. ROGOVIN et V. KARGIN étudient l'état en solution des corps très polymérisés (système acétylcellulose-chloroforme) et distinguent des solvants, demi-solvants et non-solvants ; ils comparent ces systèmes aux systèmes liquide-liquide (2).

Dans un mémoire de KISOU KANAMARU et YU YAN CHAO, qui a pour objet d'étudier les isothermes d'absorption de la cellulose et de ses dérivés pour les vapeurs de divers liquides, ces auteurs considèrent le rôle de nombreux facteurs, qu'ils appellent secondaires, comme par exemple, la force réticulaire. Ils constatent en effet l'influence de la structure macroscopique et microscopique des préparations : poudre, film, fibres (3).

Mais la plus importante contribution à l'étude du rôle de la structure dans les phénomènes de gélatinisation est celle de HESS et de ses collaborateurs.

Dans une première série d'études, J.-C. DERKSEN, J.-R. KATZ, K. HESS et C. TROGUS (4), ont étudié la structure du celluloid contenant des quantités croissantes, soit de camphre, soit d'autres gélatinisants. Ils ont admis, en orientant le celluloid par étirage et en mesurant les variations de biréfringence en fonction de la concentration du gélatinisant, qu'il devait se former un composé équimoléculaire entre la nitrocellulose et le gélatinisant. Cette hypothèse n'est pas contredite par les diagrammes de rayons X. On constate en effet l'apparition d'un nouveau type de diagramme différent de celui de la nitrocellulose. Mais les diagrammes du celluloid, même étiré, ne sont pas nets.

Aussi Hess et ses collaborateurs ont repris ces études sur des fibres de nitroramie plongées dans des solutions de concentration variable de divers milieux gonflants dans des solvants considérés comme inertes (5 et 6). Ils ont constaté avec l'acétone, le camphre et diverses cétones, l'apparition de divers types de diagrammes de rayons X correspondant à des rapports stœchiométriques entre la nitrocellulose et le gélatinisant.

Les études précédentes ont donc pour objet l'absorption de diverses substances qui, en se fixant à l'état solide sur la nitrocellulose aboutissent à de nouveaux types de structure, que les auteurs attribuent à des composés nouveaux. Si l'on augmente la quantité de gélatinisant absorbé, le terme final de

la réaction est généralement une dispersion complète et l'on retrouve ainsi, mais après avoir rencontré toute une série d'états intermédiaires solides, les solutions de hauts polymères, dont on a parlé plus haut.

M. J. DESMAROUX et M. M. MATHIEU ont repris ces études de la gélatinisation et de la solubilité de la nitrocellulose à la fois du point de vue de la *structure* et du point de vue *thermodynamique* (7). M. M. MATHIEU dans sa thèse (8) en se basant sur ces travaux, a décrit l'action de l'acétone en vapeur sur deux nitrocelluloses de taux d'azote 11,6 p. 100 et 13,5 p. 100. Il montre que, dans le cas de l'acétone, les deux nitrocelluloses ont la même courbe d'absorption qui est régulière et assez voisine d'une droite et que l'acétone se place dans le réseau de la nitrocellulose en écartant les chaînes de résidus de glucose.

L'acétone et la nitrocellulose ne forment pas de composé nouveau, mais le diagramme obtenu, différent de celui de la nitrocellulose initiale, correspond à une solution solide «acétone-nitroramie» (8).

*Remarque.* — Pour préciser la différence entre «combinaison» et «solution solide», on peut dire que la première se rapporte à la molécule de poids moléculaire fini (qui peut être très grand) de la chimie ordinaire et la seconde à la molécule «périodique» des composés comme la cellulose qui sont la répétition de groupes élémentaires. Dans l'étude de ces milieux périodiques, on voit que les rapports stœchiométriques varient d'une manière continue et que les valeurs entières de ces rapports ne sont que des points quelconques pris sur une courbe continue.

### Comment caractériser un gélatinisant.

Les gélatinisants ont ce caractère commun qu'ils possèdent un groupe actif généralement oxygéné (exemple, l'acétone). Le groupe doit avoir un oxygène basique, c'est-à-dire susceptible de présenter deux valences secondaires basiques. C'est ainsi que l'on retrouve presque tous les gélatinisants dans les tableaux où BAYER et VILLIGER (20) ont réuni les substances oxygénées capables de former des combinaisons moléculaires cristallisées avec certains acides complexes (acide ferro-cyanhydrique, phosphorotungstique, chloroplattinique, etc.).

Si au contraire, la substance présente un caractère électronégatif, l'action solvante disparaît, ainsi le phénol en mélange avec l'éther n'est pas un gélatinisant, tandis que l'alcool méthylique l'est.

Le second facteur principal de la gélatinisation est la structure de la substance, c'est en cela que se marque le caractère de «chimie de milieu continu» de la gélatinisation. Les éléments de la «période» qui jouent dans la chimie du continu le rôle des molécules de la chimie ordinaire, sont coordonnés dans une structure et ne sont pas accessibles au réactif aussi librement que les molécules dans une solution ordinaire.

Il existe donc deux facteurs : un facteur proprement chimique, tenant aux valences secondaires; un facteur « stérique » attaché à la structure du milieu et à celle du gélatinisant. Ce dernier facteur fera plus spécialement l'objet de notre étude.

Parmi ces substances, nous avons été amené à étudier spécialement trois classes importantes au point de vue théorique et au point de vue pratique :

Les cétones;

Les esters des acides gras;

Les nitrates alcooliques.

Dans cette étude, nous avons *toujours envisagé le côté thermodynamique et le côté structure.*

De même que M. M. MATHIEU a pu suivre la filiation des diagrammes dans la suite cellulose, dinitrocellulose, trinitrocellulose, enfin nitrocellulose gélatinisée par l'acétone, nous étudierons la filiation des structures lorsque l'on allonge progressivement la chaîne des gélatinisants et spécialement celle des esters gras.

## PREMIÈRE PARTIE. REPÈRES THERMODYNAMIQUES.

### CHAPITRE PREMIER.

#### Définitions.

Nous n'avons pas fait une étude thermodynamique de la gélatinisation<sup>(1)</sup>, mais nous avons restreint l'étude à la recherche de variables rationnelles, permettant de repérer les états correspondants du système, lorsqu'on passait d'un terme au suivant dans une série de gélatinisants (celle des acétates par exemple). Les expériences ont été faites soit en soumettant les fibres aux vapeurs émises par des solutions des gélatinisants dans l'huile de ricin, soit en plongeant les fibres dans des solutions des gélatinisants dans des solvants inertes. On ne pouvait évidemment prendre comme variable pour définir le système, la concentration des solutions : cette variable ne permet pas de comparer deux gélatinisants entre eux, leurs solutions à même concentration peuvent en effet ne pas être deux états correspondants : ni de comparer un même gélatinisant en phase vapeur et en phase liquide.

Nous avons cherché à déterminer la forme du potentiel thermodynamique du gélatinisant dans la nitrocellulose. C'est la variable la plus rationnelle pour repérer le système. En outre, sa forme indique si l'on a affaire à une solution, si cette solution est parfaite ou non, si elle se rapproche d'une combinaison dissociable.

La méthode la plus simple pour atteindre le potentiel est la mesure des tensions de vapeur, à la condition évidente que le gélatinisant ait une volatilité suffisante pour que sa tension soit facilement mesurable.

Nous avons exprimé les résultats des mesures en donnant la concentration moléculaire  $N_2$  du gélatinisant dans la nitrocellulose (dont le poids moléculaire est pris égal au poids d'une période élémentaire, c'est-à-dire d'un résidu en  $C_6$ , nitré) en fonction de l'activité  $a_2$  du gélatinisant dans la nitrocellulose.

Cette activité  $a_2$ , introduite par Lewis, se définit comme suit :

La phase vapeur du gélatinisant, qui est en équilibre autour de la nitrocellulose imbibée par le gélatinisant, peut être, avec une précision supérieure à celle des mesures d'absorption, assimilée à un gaz parfait, dont le potentiel thermodynamique a pour expression :

$$(1) \quad \mu = \mu_0(T) + RT \cdot L_n h$$

$h$  étant la tension partielle dans le milieu (dans l'air).

Pour le cas du gélatinisant pur on a :

$$(2) \quad \mu' = \mu_0(T) + RT L_n H$$

$H$  est la tension maxima du gélatinisant à la température  $T$ .

---

<sup>(1)</sup> Au moment où nous terminions cette étude, M. E. CALVET a entrepris une étude des chaleurs de gélatinisation ; nous résumerons ses premiers résultats plus loin.

Dans la nitrocellulose, on écrit par convention, le potentiel thermodynamique sous une forme analogue :

$$(3) \quad \mu_2 = \mu_2^0(T) + RT L_n a_2$$

$a_2$  étant l'« activité ».

$\mu_0$  et  $\mu_2^0$  ne dépendent pas des tensions ou des concentrations.

Pour le gélatinisant pur on aura par convention :

$a_2 = 1$  d'où :

$$(4) \quad \mu'_2 = \mu_2^0(T)$$

Au moment de l'équilibre, les potentiels doivent être les mêmes dans toutes les phases, d'où :

$$\mu = \mu_2, \quad \mu' = \mu'_2$$

ou

$$\mu - \mu' = \mu_2 - \mu'_2$$

$$RT L_n \frac{h}{H} = RT L_n a_2 \quad \text{ou} \quad a_2 = \frac{h}{H}$$

$a_2$  n'est pas le potentiel thermodynamique, mais c'est le seul terme du potentiel thermodynamique, qui varie avec la concentration. On voit que, si la solution du gélatinisant était une solution parfaite,  $a_2$  serait égal à  $N_2$ .

Si au contraire le gélatinisant formait avec la nitrocellulose une combinaison dissociable (la tension de dissociation étant  $h$  par exemple), on aurait  $N_2 = 0$ , jusqu'à une valeur de  $a_2 = \frac{h}{H}$ . A cette valeur fixe de  $a_2$ , correspondraient toutes les valeurs de  $N_2$  comprises entre 0 et  $N'_2$ ,  $N'_2$  correspondant à la relation stœchiométrique qui devrait exister entre le gélatinisant et la nitrocellulose, dans la combinaison non dissociée. On aurait ensuite une montée de  $N_2$ , correspondant à la solubilité du gélatinisant dans cette combinaison ( $N'_1$ ,  $N'_2$ ).

Deux hypothèses importantes sont implicitement contenues dans le raisonnement précédent :

a. La réaction est réversible. Cette hypothèse semble vérifiée tant que la structure ordonnée de la fibre n'est pas détruite. Elle ne l'est plus du tout dans les lames gélatinisées, même minces.

b. Les phases sont assez séparées pour que les énergies interfaciales soient négligeables. Cette hypothèse ne semble pas vérifiée, en sorte que la forme trouvée pour la courbe, voisine de celle d'une solution, ne peut servir à démontrer qu'il ne se forme pas une fixation par valence entre la nitrocellulose et le gélatinisant.

## CHAPITRE II.

### Méthodes d'étude.

Nous réunissons ici en un ensemble les méthodes expérimentales et les méthodes de calcul publiées dans différents mémoires précédents (9).

Pour faire varier la tension de vapeur du gélatinisant, on suspend les fibres au-dessus d'une solution plus ou moins concentrée du gélatinisant dans l'huile

de ricin. Cette méthode a été choisie de préférence à d'autres à cause de sa grande simplicité; elle nécessite la mesure des tensions de vapeur au-dessus des solutions gélatinisant huile de ricin. Ces tensions ont été mesurées à 40°, température de toutes les expériences, par la méthode du balayage. De la courbe de ces tensions en fonction des concentrations on déduit facilement la courbe des activités en divisant les tensions par  $H$ , tension du gélatinisant pur.

Lorsque le gélatinisant est dissous dans un solvant inerte, qui a une tension de vapeur propre du même ordre de grandeur, on a employé l'ébullioscope.

Dans ce cas, il faut tracer trois courbes : une courbe des tensions totales de vapeur en fonction des concentrations du liquide bouillant, une courbe des concentrations en gélatinisant des vapeurs; la courbe des activités est obtenue en divisant le produit des deux ordonnées correspondant à la même abscisse, par la tension de vapeur du gélatinisant pur.

Ces courbes établies par M. R. VANDONI sont publiées en détail dans une note spéciale (10). Nous donnerons simplement pour chaque concentration la valeur de l'activité déduite de ces courbes.

On construit ensuite la courbe de l'absorption moléculaire du gélatinisant par les fibres de nitroramie en fonction de l'activité.

## I. MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES.

1. *Gélatinisants*. — Les gélatinisants dont on a étudié l'absorption par la nitrocellulose ont en grande partie été préparés au Laboratoire central par G. DESSEIGNE (1). Ainsi en est-il pour tous les nitrates alcooliques et une grande partie des esters des acides gras. Cependant le triméthylacétate de méthyl, le diéthyl acétate de méthyl et le caproate de méthyl ont été donnés par M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS. D'autres esters donnés par M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS n'ont pas encore été étudiés à cause de leur très faible tension de vapeur, qui rend l'étude plus difficile et même impossible par les méthodes employées ici.

Quelques esters très courants et les cétones ont été pris dans le commerce et purifiés.

Nous réunissons en un tableau tous les produits étudiés avec leur poids moléculaire et leur point d'ébullition.

Parmi tous les nitrates, seul le nitrate de méthyl est explosif et doit être manipulé avec précaution.

2. *Nitrocelluloses*. — Les nitrocelluloses sur lesquelles les études ont porté, sont des nitroramies préparées entièrement au Laboratoire central, par L. BRISAUD. La qualité des fibres est importante pour obtenir de bons diagrammes de rayons X (2). Aussi la préparation et la nitration de ces ramies ont-elles nécessité toute une mise au point qui a fait l'objet de différentes notes (11).

---

(1) Ces préparations n'ont pas fait l'objet de notes publiées.

(2) La plus belle ramie venait de Limoges où elle est cultivée par M. Faure depuis de nombreuses années.

TABLEAU I.

| GÉLATINISANT.               | FORMULE.                                                                                                                                         | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>D'ÉBULLITION. |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| <b>CÉTONES.</b>             |                                                                                                                                                  |                       |                        |
| Acétone.....                | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$                                                                                                                       | 58                    | 56°                    |
| Diéthyle cétone.....        | $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                            | 86                    | 101°                   |
| Cyclopentanone.....         | $\begin{array}{ccc} & \text{CO} & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{array}$             | 84                    | 130°                   |
| Cyclohexanone.....          | $\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 & \diagdown \quad \diagup & \text{CH}_2 \\ & \text{CO} & \text{CH}_2 \end{array}$ | 98                    | 157°                   |
| <b>ESTERS.</b>              |                                                                                                                                                  |                       |                        |
| Acétate de méthyle.....     | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$                                                                                                              | 74                    | 57° <sub>1</sub>       |
| Acétate d'éthyle.....       | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                                                   | 88                    | 77° <sub>1</sub>       |
| Propionate de méthyle.....  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$                                                                                                   | 88                    | 79° <sub>9</sub>       |
| Acétate de propyle.....     | $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$                                                                                               | 102                   | 101° <sub>6</sub>      |
| Butyrate de méthyle.....    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$                                                                                               | 102                   | 102° <sub>5</sub>      |
| Propionate d'éthyle.....    | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                                        | 102                   | 99°                    |
| Acétate d'allyle.....       | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$                                                                                         | 100                   | 105°                   |
| Acétate de butyle.....      | $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$                                                                                               | 116                   | 126° <sub>5</sub>      |
| Valérianate de méthyle..... | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$                                                                                               | 116                   | 127° <sub>3</sub>      |
| Butyrate d'éthyle.....      | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$                                                                                    | 116                   | 121° <sub>3</sub>      |

TABLEAU I. (Suite.)

| GÉLATINISANT.                   | FORMULE.                                                                                                                          | POIDS<br>MOLECULAIRE. | POINT<br>D'ÉBULLITION.  |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Triméthylacétate de méthyle.    | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 116                   | 100°                    |
| Propionate de propyle. . . . .  | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$                                                                     | 116                   | 123°/4                  |
| Acétate d'amyle normal. . . . . | $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$                                                                                | 130                   | 149°                    |
| Diéthyl acétate de méthyle . .  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$                                            | 130                   | 136°/736 <sup>m/m</sup> |
| Caproate de méthyle. . . . .    | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$                                                   | 130                   | 150°                    |
| Acétate de diéthyle carbinol. . | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$      | 130                   |                         |
| <b>NITRATES ALCOOLIQVES.</b>    |                                                                                                                                   |                       |                         |
| Nitrate de méthyle . . . . .    | $\text{NO}_2\text{OCH}_3$                                                                                                         | 77                    | 65°                     |
| Nitrate d'éthyle. . . . .       | $\text{NO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$                                                                                              | 91                    | 88°7                    |
| Nitrate de propyle. . . . .     | $\text{NO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$                                                                                   | 105                   | 100°5                   |
| Nitrate de butyle. . . . .      | $\text{NO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$                                                                                   | 119                   | 136°                    |

Nous avons toujours pris pour un même gélatinisant deux séries de nitro-ramies de taux d'azote différent.

Une série dont le taux d'azote correspond à celui de la dinitrocellulose, soit environ 11,3 à 11,5 p. 100 d'azote. Une seconde série dont le taux d'azote

correspond à celui de la trinitrocellulose, soit théoriquement 14,14 p. 100. Pratiquement le taux d'azote était en général de 13,95 à 14,05 p. 100 suivant la préparation.

Il y a lieu de faire une remarque, dont on verra plus loin l'importance. Dans les études antérieures sur l'absorption de l'acétone, faites par M. MATHIEU et au début même de la présente étude, on avait employé comme trinitrocellulose de la nitroramie à 13,5 p. 100 d'azote environ. Cette ramie, quoique non nitrée au maximum, donne en effet un diagramme caractéristique de la trinitro, mais nous avons constaté par la suite, qu'il y avait de grandes différences de comportement entre la ramie à 13,5 et la ramie à 14,0 au point de vue de la solubilité et de la qualité des diagrammes caractéristiques de rayons X obtenus après absorption.

## II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Dans le choix des méthodes expérimentales, il était nécessaire d'adopter une méthode qui puisse s'appliquer à la fois à l'étude thermodynamique et à l'étude des structures.

Pour pouvoir comparer les résultats de l'absorption et la variation de la structure, il était nécessaire de faire les diagrammes dans les conditions mêmes où se faisait l'absorption. On a donc opéré de la manière suivante :

1° *Absorption en phase vapeur.* — La méthode consiste à suspendre dans un flacon bien fermé un petit paquet de nitroramie au-dessus d'une solution de concentration variable du gélatinisant dans l'huile de ricin; les fibres sont fixées dans des griffes en fil inoxydable dont les pieds sont fixés dans le bouchon. Les fibres ne doivent pas toucher le liquide. Le flacon est chauffé pendant deux à trois semaines dans un thermostat réglé à 40°.

La nitroramie absorbe les vapeurs du gélatinisant jusqu'à ce que la tension de vapeur du gélatinisant dans l'huile de ricin équilibre la tension de vapeur dans la nitrocellulose. (A cette température, l'huile de ricin n'a pas de tension de vapeur propre.) La pesée du paquet de fibres avant et après l'absorption donne la concentration du gélatinisant dans la nitrocellulose. (Il semblerait plus simple de mesurer la tension de vapeur directement sur les fibres, mais cette méthode est impossible, car la surface des fibres est plus ou moins gélatinisée, elle durcit au contact de l'air et devient imperméable à la vapeur.)

Si R est le nombre de molécules de nitroramie (en prenant comme poids moléculaire celui qui correspond à un groupe C<sub>6</sub>) G<sub>2</sub> le nombre de molécules du gélatinisant qui ont pénétré dans les fibres, la concentration moléculaire du gélatinisant dans la nitroramie est :

$$N_2 = \frac{G_2}{G_2 + R}$$

On construit la courbe de variation des N<sub>2</sub> en fonction des  $\sigma_2$  (voir plus haut).

2° *Absorption en milieu liquide.* — On met à macérer un petit paquet de nitro-ramie dans une solution de concentration variable du gélatinisant dans un solvant «inerte». (Hexane du pétrole, cyclohexane, benzène.) Comme pour les vapeurs, le flacon est bouché hermétiquement et chauffé de la même manière. Mais parce qu'une partie du liquide imbibé les fibres, on ne peut pas connaître directement le poids de gélatinisant fixé. On doit, pour y parvenir, faire l'hypothèse que le solvant inerte n'entre pas du tout dans les fibres; c'est-à-dire que S, nombre total de molécules du solvant inerte dans la solution, reste invariable pendant la gélatinisation. On obtient alors le nombre de molécules de gélatinisant fixé sur les fibres par différence entre la concentration initiale et la concentration finale de la solution. Soit  $G_0$  et  $G_1$  les nombres totaux de molécules de gélatinisant dans la solution avant et après absorption,  $M_2$  la concentration moléculaire finale de la solution, on a :

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{G_1}{G_1 + S} \\ G_2 &= G_0 - G_1 \\ N_2 &= \frac{G_2}{G_2 + R} \end{aligned}$$

$G_0$  et S sont connus en pesant exactement les constituants de la solution initiale, on calcule  $G_1$  à partir de  $M_2$  qui est mesuré par dosage de la solution après absorption.

Soit en phase vapeur, soit en phase liquide, chaque expérience est faite sur des fibres neuves et on la prolonge assez longtemps pour être certain d'être arrivé à un état d'équilibre.

3° *Méthode de dosage des cétones.* — Le dosage des cétones est fait volumétriquement par la méthode à l'hydroxylamine qui consiste à titrer l'acide chlorhydrique libéré par la réaction :



pour les cétones simples, la réaction est quantitative même à froid. Il suffit d'ajouter à la solution à doser une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine (2N) et de doser en présence de bleu de bromophénol l'acide libéré au moyen d'une solution de soude (N).

## CHAPITRE III.

### Résultats de l'absorption.

#### RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

Nous groupons ici tous les résultats obtenus, soit en vapeur, soit en liquide sur les cétones, les esters gras, les nitrates. (Tableaux II, III, IV, fig. 1, 2 [p. 30 bis], 2 bis et 3.)

Dans les tableaux se trouvent les caractéristiques suivantes mesurées au moment de l'équilibre entre la solution huileuse ou la solution dans un solvant inerte et la nitrocellulose :

1° Valeur de la concentration finale en poids de la solution; la tension de vapeur mesurée de cette solution est donc la même que celle des fibres partiellement gélatinisées. Dans le cas de l'absorption en milieu liquide, on a exprimé aussi la concentration en molécules  $M_2$ ;

2° Valeur  $a_2$  de l'activité du gélatinisant correspondant à cette concentration;

3° Valeur  $N_2$  de l'absorption moléculaire du gélatinisant par les fibres, calculée comme on l'a vu plus haut. Ces valeurs sont données pour la nitroramie à 14 p. 100 en moyenne et pour la nitroramie à 11,4 p. 100 en moyenne (trinitro et dinitro respectivement).

(Comme il a été dit plus haut, quelques essais ont porté sur de la trinitro à 13,5 p. 100 N seulement.)

Les valeurs de  $N_2$  sont portées sur des courbes en fonction de  $a_2$ . Les valeurs concernant le trinitro et la dinitro sont sur un même graphique, ce qui permet de les comparer.

#### REMARQUES SUR LES COURBES D'ABSORPTION.

a. *Cétones.* — Si l'on examine les courbes, on constate les points suivants :

1° L'absorption de la cyclopentanone et celle de l'acétone ne dépendent pas du taux d'azote;

2° Pour une même activité du gélatinisant, agissant d'une part en vapeur, d'autre part en solution dans un solvant inerte, les concentrations  $N_2$  dans la nitrocellulose plongée, soit dans cette vapeur, soit dans la solution sont différentes. Les concentrations devraient être les mêmes, puisque le potentiel thermodynamique du gélatinisant est le même dans la vapeur et dans la solution et que son potentiel thermodynamique dans la nitrocellulose devrait avoir également cette valeur commune. On doit en conclure que le solvant n'est pas absolument inerte;

3° L'absorption de la cyclohexanone et de la diéthylcétone n'est pas indépendante du taux d'azote;

4° On ne constate pas sur les courbes de points remarquables.

Un point important résulte de cet examen : l'hypothèse de l'inertie complète du solvant n'est pas vérifiée. Le solvant pénètre dans la structure des fibres, plus ou moins suivant la forme de sa molécule, et c'est l'absorption en phase vapeur qui est la plus correcte. Le benzène est le solvant qui paraît être le moins inerte. En effet, lorsque l'on dose la solution avant et après absorption, on trouve des différences de concentration très faibles et irrégulières, bien que

TABLEAU II.  
CÉTONES.

| TRINITRO.                                                                                     |                |                |                | DINITRO. |                |                |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------|----------------|----------------|
| C                                                                                             | M <sub>2</sub> | a <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | C        | M <sub>2</sub> | a <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| A. ABSORPTION DE LA CYCLOPENTANONE DANS LES TROIS SOLVANTS :<br>HEXANE, CYCLOHEXANE, BENZÈNE. |                |                |                |          |                |                |                |
| <i>Cyclopentanone-Hexane.</i>                                                                 |                |                |                |          |                |                |                |
| 3,2                                                                                           | 0,034          | 0,19           | 0,28           | 2,6      | 0,028          | 0,15           | 0,18           |
| 3,3                                                                                           | 0,036          | 0,19           | 0,16           | 3,5      | 0,038          | 0,20           | 0,31           |
| 8,7                                                                                           | 0,094          | 0,365          | 0,52           | 6,95     | 0,076          | 0,32           | 0,47           |
| 9,9                                                                                           | 0,11           | 0,39           | 0,56           | 16,0     | 0,17           | 0,51           | 0,66           |
| 18,6                                                                                          | 0,20           | 0,55           | 0,65           | 24,5     | 0,26           | 0,615          | 0,73           |
| 26,4                                                                                          | 0,28           | 0,63           | 0,69           | 33,4     | 0,355          | 0,695          | 0,76           |
| 33,1                                                                                          | 0,35           | 0,69           | 0,71           | 45,7     | 0,48           | 0,765          | 0,79           |
| 36,0                                                                                          | 0,38           | 0,71           | 0,725          |          |                |                |                |
| 46,2                                                                                          | 0,485          | 0,76           | 0,73           |          |                |                |                |
| <i>Cyclopentanons-Cyclohexane (1).</i>                                                        |                |                |                |          |                |                |                |
| 1,06                                                                                          | 0,011          | 0,075          | 0              | 1,8      | 0,018          | 0,105          | 0,12           |
| 2,8                                                                                           | 0,028          | 0,135          | 0,21           | 3,1      | 0,031          | 0,14           | 0,21           |
| 3,0                                                                                           | 0,030          | 0,14           | 0,26           | 4,2      | 0,042          | 0,18           | 0,32           |
| 5,1                                                                                           | 0,051          | 0,21           | 0,33           | 6,6      | 0,066          | 0,25           | 0,43           |
| 6,5                                                                                           | 0,064          | 0,23           | 0,48           | 10,4     | 0,104          | 0,31           | 0,57           |
| 11,3                                                                                          | 0,112          | 0,32           | 0,56           | 16,2     | 0,162          | 0,39           | 0,655          |
| 16,65                                                                                         | 0,167          | 0,41           | 0,62           | 16,7     | 0,167          | 0,39           | 0,64           |
| 16,80                                                                                         | 0,168          | 0,41           | 0,62           | 24,9     | 0,248          | 0,475          | 0,715          |
| 17,8                                                                                          | 0,177          | 0,42           | 0,60           | 25,4     | 0,254          | 0,475          | 0,67           |
| 25,6                                                                                          | 0,256          | 0,49           | 0,71           | 27,95    | 0,279          | 0,495          | 0,73           |
| 26,1                                                                                          | 0,261          | 0,49           | 0,69           | 30,7     | 0,307          | 0,525          | 0,75           |
| 26,8                                                                                          | 0,268          | 0,495          | 0,63           | 33,6     | 0,336          | 0,54           | 0,75           |
| 29,7                                                                                          | 0,297          | 0,525          | 0,70           |          |                |                |                |
| 30,5                                                                                          | 0,305          | 0,52           | 0,67           |          |                |                |                |
| <i>Cyclopentanone-Benzène.</i>                                                                |                |                |                |          |                |                |                |
| 7,14                                                                                          | 0,06           | 0,065          | 0              | 5,25     | 0,049          | 0,06           | 0,048          |
| 10,5                                                                                          | 0,098          | 0,13           | 0,059          | 6,25     | 0,062          | 0,08           | 0,089          |
| 11,0                                                                                          | 0,103          | 0,135          | 0,28           | 9,1      | 0,085          | 0,11           | 0,15           |
| 13,1                                                                                          | 0,123          | 0,150          | 0,28           | 9,8      | 0,092          | 0,12           | 0,275          |
| 14,5                                                                                          | 0,136          | 0,165          | 0,163          | 10,3     | 0,097          | 0,13           | 0,085          |
| 14,5                                                                                          | 0,136          | 0,165          | 0,270          | 10,3     | 0,097          | 0,13           | 0,398          |
| 15,0                                                                                          | 0,140          | 0,170          | 0,32           | 12,0     | 0,113          | 0,14           | 0,38           |
| 18,1                                                                                          | 0,170          |                |                | 13,0     | 0,122          | 0,15           | 0,39           |
|                                                                                               |                |                |                | 13,4     | 0,126          | 0,155          | 0,40           |
|                                                                                               |                |                |                | 14,3     | 0,134          | 0,165          | 0,19           |

(1) La cyclopentanone et cyclohexane ayant le même poids moléculaire C = M<sub>2</sub> en valeur absolue.

TABLEAU II. (Suite.)

| TRINITRO.                                                                |                |                |                | DINITRO. |                |                |                |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------|----------------|----------------|
| C                                                                        | M <sub>2</sub> | a <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | C        | M <sub>2</sub> | a <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| B. CYCLOPENTANONE EN VAPEUR.                                             |                |                |                |          |                |                |                |
| 0,99                                                                     |                | 0,03           | 0              | 1,2      |                | 0,033          | 0,017          |
| 2,1                                                                      |                | 0,08           | 0,024          | 2,2      |                | 0,075          | 0,064          |
| 4,9                                                                      |                | 0,19           | 0,18           | 3,0      |                | 0,11           | 0,10           |
| 9,2                                                                      |                | 0,35           | 0,40           | 5,2      |                | 0,205          | 0,21           |
| 15,2                                                                     |                | 0,51           | 0,50           | 7,0      |                | 0,28           | 0,30           |
| 19,6                                                                     |                | 0,59           | 0,55           | 10,5     |                | 0,39           | 0,52           |
| 30,6                                                                     |                | 0,73           | 0,64           | 15,0     |                | 0,51           | 0,53           |
| 47,9                                                                     |                | 0,85           | 0,72           | 20,0     |                | 0,60           | 0,57           |
| 80,4                                                                     |                | 0,96           | 0,86           | 21,0     |                | 0,61           | 0,59           |
| 100                                                                      |                | 1,00           | 0,89           | 25,0     |                | 0,67           | 0,62           |
|                                                                          |                |                |                | 30,0     |                | 0,72           | 0,66           |
|                                                                          |                |                |                | 30,0     |                | 0,72           | 0,66           |
|                                                                          |                |                |                | 34,5     |                | 0,77           | 0,69           |
| C. ABSORPTION DE L'ACÉTONE DANS LES DEUX SOLVANTS HEXANE ET CYCLOHEXANE. |                |                |                |          |                |                |                |
| Acétone-Hexane.                                                          |                |                |                |          |                |                |                |
| 1,7                                                                      | 0,027          | 0,060          | 0,333          | 2,2      | 0,035          | 0,075          | 0,155          |
| 2,5                                                                      | 0,039          | 0,090          | 0,481          | 2,6      | 0,041          | 0,120          | 0,473          |
| 5,1                                                                      | 0,078          | 0,190          | 0,573          | 4,7      | 0,073          | 0,165          | 0,573          |
| 6,1                                                                      | 0,092          | 0,205          | 0,626          | 5,3      | 0,082          | 0,200          | 0,634          |
| 7,7                                                                      | 0,116          | 0,280          | 0,688          | 8,5      | 0,128          | 0,310          | 0,681          |
| 10,9                                                                     | 0,162          | 0,375          | 0,730          | 9,5      | 0,143          | 0,340          | 0,745          |
| 15,0                                                                     | 0,219          | 0,525          | 0,708          | 14,3     | 0,202          | 0,470          | 0,774          |
| 15,4                                                                     | 0,225          | 0,540          | 0,737          | 14,2     | 0,208          | 0,500          | 0,712          |
| 24,5                                                                     | 0,340          | 0,655          | 0,811          | 24,5     | 0,339          | 0,655          | 0,768          |
| 31,2                                                                     | 0,419          | 0,710          | 0,824          | 29,0     | 0,393          | 0,690          | 0,801          |
| 42,1                                                                     | 0,535          | 0,760          | 0,876          | 42,1     | 0,536          | 0,760          | 0,867          |
|                                                                          |                |                |                | 50,7     | 0,620          | 0,800          | 0,837          |
| Acétone-Cyclohexane.                                                     |                |                |                |          |                |                |                |
| 1,0                                                                      | 0,014          | 0,08           | 0,205          | 2,7      | 0,038          | 0,225          | 0,367          |
| 1,4                                                                      | 0,020          | 0,13           | 0,292          | 5,6      | 0,079          | 0,410          | 0,571          |
| 1,8                                                                      | 0,026          | 0,15           | 0,420          | 9,4      | 0,130          | 0,540          | 0,711          |
| 3,7                                                                      | 0,053          | 0,30           | 0,479          | 18,4     | 0,246          | 0,670          | 0,810          |
| 6,2                                                                      | 0,087          | 0,45           | 0,607          |          |                |                |                |
| 10,6                                                                     | 0,147          | 0,57           | 0,618          |          |                |                |                |
| 13,9                                                                     | 0,190          | 0,62           | 0,739          |          |                |                |                |
| 18,6                                                                     | 0,249          | 0,67           | 0,718          |          |                |                |                |
| 22,5                                                                     | 0,296          | 0,70           | 0,787          |          |                |                |                |

TABLEAU II. (*Suite et fin.*)

| TRINITRO.                     |       |                | DINITRO. |       |                |
|-------------------------------|-------|----------------|----------|-------|----------------|
| C                             | $a_2$ | N <sub>2</sub> | C        | $a_2$ | N <sub>2</sub> |
| D. ACÉTONE EN VAPEUR.         |       |                |          |       |                |
| 0,58                          | 0,040 | 0,059          | 0,50     | 0,035 | 0,067          |
| 0,99                          | 0,070 | 0,093          | 0,96     | 0,065 | 0,120          |
| 2,26                          | 0,15  | 0,199          | 1,06     | 0,065 | 0,129          |
| 3,06                          | 0,17  | 0,201          | 2,05     | 0,120 | 0,190          |
| 3,93                          | 0,22  | 0,255          | 2,15     | 0,127 | 0,172          |
| 4,02                          | 0,22  | 0,248          | 3,0      | 0,170 | 0,286          |
| 5,92                          | 0,30  | 0,368          | 3,06     | 0,170 | 0,254          |
| 7,78                          | 0,38  | 0,390          | 3,95     | 0,215 | 0,278          |
| 9,61                          | 0,43  | 0,466          | 3,97     | 0,217 | 0,292          |
| 19,51                         | 0,655 | 0,580          | 5,96     | 0,305 | 0,353          |
| 29,56                         | 0,80  | 0,709          | 7,82     | 0,380 | 0,428          |
| 39,30                         | 0,875 | 0,738          | 10,11    | 0,450 | 0,441          |
| 100                           | 1     | 0,915          | 20,10    | 0,660 | 0,646          |
|                               |       |                | 39,45    | 0,875 | 0,767          |
| E. CYCLOHEXANONE EN VAPEUR.   |       |                |          |       |                |
| 3,7                           | 0,155 | 0,084          | 5,3      | 0,20  | 0              |
| 5,0                           | 0,19  | 0,11           | 9,5      | 0,30  | 0,13           |
| 10,5                          | 0,37  | 0,32           | 14,5     | 0,395 | 0,33           |
| 13,9                          | 0,39  | 0,38           | 28,0     | 0,60  | 0,51           |
| 27,3                          | 0,59  | 0,63           | 48,0     | 0,84  | 0,65           |
| 48,4                          | 0,84  | 0,67           | 77,2     | 0,98  | 0,79           |
| 77,8                          | 0,98  | 0,73           | 100      | 1     | 0,83           |
| 100                           | 1     | 0,76           |          |       |                |
| F. DIÉTHYLE CÉTONE EN VAPEUR. |       |                |          |       |                |
| 9,8                           | 0,445 | 0,30           | 5,3      | 0,30  | 0,22           |
| 18,5                          | 0,57  | 0,39           | 16,4     | 0,55  | 0,36           |
| 35,6                          | 0,70  | 0,54           | 25,0     | 0,63  | 0,45           |
| 56,7                          | 0,80  | 0,61           | 34,0     | 0,69  | 0,55           |
| 74,3                          | 0,88  | 0,68           | 53,0     | 0,78  | 0,69           |
| 76,5                          | 0,89  | 0,70           | 71,5     | 0,87  | 0,79           |
| 100                           | 1     | 0,89           |          |       |                |

TABLEAU III.

**ESTERS.**

| TRINITRO.                                                                  |       |       | DINITRO. |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|
| C p. 100                                                                   | $a_2$ | $N_2$ | C p. 100 | $a_2$ | $N_2$ |
| Acétate de méthyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 = 74.$               |       |       |          |       |       |
| 2,4                                                                        | 0,125 | 0,13  | 1,8      | 0,10  | 0,05  |
| 4,5                                                                        | 0,205 | 0,16  | 3,6      | 0,16  | 0,12  |
| 4,55                                                                       | 0,22  | 0,23  | 5,6      | 0,24  | 0,13  |
| 7,9                                                                        | 0,325 | 0,42  | 13,0     | 0,48  | 0,38  |
| 9,6                                                                        | 0,375 | 0,28  | 14,9     | 0,54  | 0,42  |
| 16,1                                                                       | 0,57  | 0,22  | 21       | 0,67  | 0,40  |
| 20,2                                                                       | 0,66  | 0,5   | 25,6     | 0,75  | 0,54  |
| 23,2                                                                       | 0,71  | 0,50  | 29,0     | 0,78  | 0,60  |
| 53,0                                                                       | 0,93  | 0,60  | 29,0     | 0,78  | 0,73  |
| 78,0                                                                       | 0,99  | 0,65  |          |       |       |
| 89,9                                                                       | 1-ε   | 0,65  |          |       |       |
| 100                                                                        | 1     | 0,80  |          |       |       |
| Acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = 88.$      |       |       |          |       |       |
| 2,0                                                                        | 0,08  | 0,07  | 4,7      | 0,18  | 0,14  |
| 4,8                                                                        | 0,18  | 0,17  | 8,2      | 0,31  | 0,21  |
| 9,4                                                                        | 0,35  | 0,27  | 18,1     | 0,57  | 0,41  |
| 19,9                                                                       | 0,61  | 0,41  | 27,4     | 0,71  | 0,58  |
| 25,1                                                                       | 0,68  | 0,48  | 33,2     | 0,765 | 0,64  |
| 27,9                                                                       | 0,715 | 0,55  | 47,5     | 0,875 | 0,72  |
| 37,0                                                                       | 0,80  | 0,55  | 64,1     | 0,945 | 0,79  |
| 42,1                                                                       | 0,84  | 0,59  |          |       |       |
| 48,7                                                                       | 0,88  | 0,65  |          |       |       |
| 58,7                                                                       | 0,93  | 0,71  |          |       |       |
| 67,3                                                                       | 0,95  | 0,70  |          |       |       |
| 80,0                                                                       | 0,985 | 0,78  |          |       |       |
| 88,6                                                                       | 0,995 | 0,88  |          |       |       |
| Propionate de méthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 = 88.$ |       |       |          |       |       |
| 8,7                                                                        | 0,315 | 0,22  | 8,9      | 0,32  | 0,22  |
| 17                                                                         | 0,455 | 0,32  | 18,2     | 0,47  | 0,30  |
| 28,2                                                                       | 0,62  | 0,45  | 25,5     | 0,58  | 0,41  |
| 48                                                                         | 0,82  | 0,55  | 37       | 0,76  | 0,54  |
| 60,7                                                                       | 0,88  | 0,56  | 45       | 0,80  | 0,51  |
| 71                                                                         | 0,93  | 0,65  | 48       | 0,82  | 0,64  |
| 87,9                                                                       | 0,975 | 0,72  | 63,8     | 0,90  | 0,67  |
| 100                                                                        | 1     | 0,84  |          |       |       |

TABLEAU III. (Suite.)

| TRINITRO.                                                                            |       |                | DINITRO. |       |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|----------|-------|----------------|
| C p. 100                                                                             | $a_2$ | N <sub>2</sub> | C p. 100 | $a_2$ | N <sub>2</sub> |
| Acétate de propyle $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 = 102.$         |       |                |          |       |                |
| 4,7                                                                                  | 0,18  | 0,14           | 5,1      | 0,18  | 0,065          |
| 9,5                                                                                  | 0,33  | 0,23           | 9,4      | 0,33  | 0,14           |
| 14,8                                                                                 | 0,48  | 0,21           | 17,4     | 0,53  | 0,27           |
| 17,8                                                                                 | 0,53  | 0,29           | 27,5     | 0,68  | 0,49           |
| 22,2                                                                                 | 0,61  | 0,28           | 36,4     | 0,78  | 0,59           |
| 31,0                                                                                 | 0,72  | 0,41           | 54,7     | 0,90  | 0,69           |
| 39,2                                                                                 | 0,80  | 0,54           | 66,5     | 0,94  | 0,79           |
| 46,8                                                                                 | 0,85  | 0,56           |          |       |                |
| 50,8                                                                                 | 0,87  | 0,63           |          |       |                |
| 58,5                                                                                 | 0,91  | 0,64           |          |       |                |
| 79,5                                                                                 | 0,97  | 0,79           |          |       |                |
| 100                                                                                  | 1,00  | 0,91           |          |       |                |
| Butyrate de méthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3 = 102.$        |       |                |          |       |                |
| 2,8                                                                                  | 0,10  | 0,086          | 4,1      | 0,14  | 0,1            |
| 4,8                                                                                  | 0,175 | 0,14           | 6,4      | 0,21  | 0,088          |
| 9,3                                                                                  | 0,32  | 0,17           | 7,0      | 0,25  | 0,1            |
| 17,5                                                                                 | 0,50  | 0,28           | 13,3     | 0,44  | 0,23           |
| 23,05                                                                                | 0,59  | 0,30           | 21,1     | 0,56  | 0,285          |
| 28,4                                                                                 | 0,66  | 0,31           | 22,4     | 0,58  | 0,30           |
| 39,9                                                                                 | 0,80  | 0,48           | 32,3     | 0,72  | 0,415          |
| 58,1                                                                                 | 0,91  | 0,56           | 48,0     | 0,86  | 0,675          |
| 76,2                                                                                 | 0,975 | 0,68           | 75,5     | 0,98  | 0,84           |
| 78,9                                                                                 | 0,98  | 0,69           |          |       |                |
| 100                                                                                  | 1,0   | 0,84           |          |       |                |
| Propionate d'éthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = 102.$ |       |                |          |       |                |
| 3,4                                                                                  | 0,13  | 0,09           | 4,8      | 0,18  | 0,06           |
| 6,0                                                                                  | 0,21  | 0,14           | 10,4     | 0,31  | 0,15           |
| 11,4                                                                                 | 0,33  | 0,23           | 10,5     | 0,31  | 0,16           |
| 12,8                                                                                 | 0,37  | 0,26           | 16,5     | 0,45  | 0,19           |
| 15,0                                                                                 | 0,42  | 0,27           | 22,2     | 0,57  | 0,34           |
| 20,0                                                                                 | 0,52  | 0,33           | 24,4     | 0,61  | 0,40           |
| 28,6                                                                                 | 0,66  | 0,43           | 28,0     | 0,66  | 0,47           |
| 58,0                                                                                 | 0,91  | 0,61           | 38,0     | 0,77  | 0,54           |
| 59,5                                                                                 | 0,92  | 0,59           | 45,0     | 0,83  | 0,62           |
| 78,5                                                                                 | 0,97  | 0,70           | 56,0     | 0,90  | 0,71           |
| 100                                                                                  | 1,0   | 0,83           | 76,5     | 0,97  | 0,80           |
|                                                                                      |       |                | 100      | 1     | Soluble.       |
| Acétate d'allyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 = 100.$     |       |                |          |       |                |
| 29,0                                                                                 | 0,45  |                |          |       |                |
| 53,0                                                                                 | 0,64  |                |          |       |                |
| 78,5                                                                                 | 0,74  |                |          |       |                |

TABLEAU III. (Suite.)

| TRINITRO.                                                                                                                             |                  |       | DINITRO. |       |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------|----------|-------|---------------|
| C p. 100                                                                                                                              | $a_2$            | $N_2$ | C p. 100 | $a_2$ | $N_2$         |
| Acétate de butyle $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 = 116$                                                            |                  |       |          |       |               |
| 5,5                                                                                                                                   | 0,23             | 0,083 | 9,8      | 0,35  | 0,076         |
| 10,0                                                                                                                                  | 0,35             | 0,20  | 18,9     | 0,54  | 0,25          |
| 18,7                                                                                                                                  | 0,54             | 0,30  | 28       | 0,66  | 0,46          |
| 27,8                                                                                                                                  | 0,66             | 0,36  | 36,7     | 0,755 | 0,60          |
| 37,3                                                                                                                                  | 0,75             | 0,47  | 46,5     | 0,835 | 0,67          |
| 56,0                                                                                                                                  | 0,89             | 0,65  | 59,7     | 0,91  | 0,74          |
| 77,6                                                                                                                                  | 0,975            | 0,83  |          |       |               |
| Butyrate d'éthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = 116$ .                                               |                  |       |          |       |               |
| 2,2                                                                                                                                   | 0,065            | 0,057 | 2,3      | 0,065 | 0             |
| 5,0                                                                                                                                   | 0,16             | 0,064 | 4,7      | 0,15  | 0             |
| 6,4                                                                                                                                   | 0,20             | 0,082 | 9,5      | 0,30  | 0,071         |
| 9,6                                                                                                                                   | 0,30             | 0,18  | 13,9     | 0,41  | 0,12          |
| 12,5                                                                                                                                  | 0,375            | 0,22  | 27,8     | 0,66  | 0,35          |
| 18,0                                                                                                                                  | 0,495            | 0,36  | 37,0     | 0,77  | 0,49          |
| 23,0                                                                                                                                  | 0,58             | 0,26  | 51,5     | 0,885 | 0,635         |
| 36,8                                                                                                                                  | 0,77             | 0,43  | 100      | 1     | 0,835         |
| 56,2                                                                                                                                  | 0,905            | 0,59  |          |       |               |
| 100                                                                                                                                   | 1                | 0,82  |          |       |               |
| Propionate de propyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 = 116$ .                                           |                  |       |          |       |               |
| 5,1                                                                                                                                   | 0,13             | 0,096 | 4,4      | 0,12  | $\varepsilon$ |
| 9,8                                                                                                                                   | 0,24             | 0,23  | 9,5      | 0,23  | 0,05          |
| 27,5                                                                                                                                  | 0,605            | 0,37  | 14,0     | 0,33  | 0,104         |
| 46,5                                                                                                                                  | 0,865            | 0,52  | 22,8     | 0,51  | 0,21          |
| 77,0                                                                                                                                  | 1- $\varepsilon$ | 0,70  | 46,5     | 0,865 | 0,56          |
| 100                                                                                                                                   | 1                | 0,81  | 100      | 1     | 0,84          |
| Valérianate de méthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3 = 116$ .                                                     |                  |       |          |       |               |
| 3,3                                                                                                                                   | 0,115            | 0,044 | 3,3      | 0,115 | 0             |
| 4,9                                                                                                                                   | 0,17             | 0,07  | 7,3      | 0,225 | $\varepsilon$ |
| 8,3                                                                                                                                   | 0,285            | 0,15  | 12,3     | 0,415 | 0,050         |
| 22,4                                                                                                                                  | 0,64             | 0,27  | 15,85    | 0,51  | 0,11          |
| 34,6                                                                                                                                  | 0,765            | 0,37  | 18,4     | 0,575 | 0,16          |
| 47,5                                                                                                                                  | 0,84             | 0,48  | 29,8     | 0,73  | 0,29          |
| 63,5                                                                                                                                  | 0,89             | 0,585 | 40,0     | 0,80  | 0,49          |
| 78,0                                                                                                                                  | 0,935            | 0,69  | 57,0     | 0,87  | 0,63          |
| 100                                                                                                                                   | 1                | 0,69  | 72,0     | 0,915 | 0,76          |
|                                                                                                                                       |                  |       | 100      | 1     | 0,82          |
| Éther triméthyl acétique $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CO}_2\text{—CH}_3 = 116$ . |                  |       |          |       |               |
| 17,7                                                                                                                                  |                  | 0,285 | 19,9     |       | $\varepsilon$ |
| 45,3                                                                                                                                  |                  | 0,55  | 50,0     |       | 0,65          |
| 75,0                                                                                                                                  |                  | 0,675 | 76,0     |       | 0,79          |

TABLEAU III. (*Suite et fin.*)

| TRINITRO.                                                                                                                                                                     |       |                | DINITRO. |       |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|----------|-------|----------------|
| C p. 100                                                                                                                                                                      | $a_2$ | N <sub>2</sub> | C p. 100 | $a_2$ | N <sub>2</sub> |
| Acétate d'amylo normal $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 = 130.$                                                                                              |       |                |          |       |                |
| 4,8                                                                                                                                                                           | 0,17  | 0,056          | 3,6      | 0,12  | 0              |
| 11,6                                                                                                                                                                          | 0,39  | 0,13           | 9,3      | 0,34  | 0              |
| 18,3                                                                                                                                                                          | 0,54  | 0,21           | 20,6     | 0,57  | 0,053          |
| 24,5                                                                                                                                                                          | 0,64  | 0,29           | 23,6     | 0,64  | 0,080          |
| 30,6                                                                                                                                                                          | 0,72  | 0,36           | 28,5     | 0,69  | 0,24           |
| 36,4                                                                                                                                                                          | 0,78  | 0,40           | 35,4     | 0,77  | 0,57           |
| 37,6                                                                                                                                                                          | 0,80  | 0,41           | 36,2     | 0,78  | 0,48           |
| 55,4                                                                                                                                                                          | 0,95  | 0,6            | 76,0     | 1-ε   | 0,76           |
| 73,3                                                                                                                                                                          | 1-ε   | 0,72           | 100      | 1     | 0,79           |
| 76,5                                                                                                                                                                          | 1-ε   | 0,76           |          |       |                |
| 100                                                                                                                                                                           | 1     | 0,81           |          |       |                |
| Diéthyl acétate de méthyle $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CHCO}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} = 130.$         |       |                |          |       |                |
| 20,7                                                                                                                                                                          |       | 0,12           | 20,1     |       | 0              |
| 50,9                                                                                                                                                                          |       | 0,35           | 52,2     |       | 0,18           |
| 79,9                                                                                                                                                                          |       | 0,48           | 79,8     |       | 0,76           |
| 100                                                                                                                                                                           |       | 0,57           | 100      |       | 0,89           |
| Caproate de méthyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3 = 130.$                                                                                                 |       |                |          |       |                |
| 19,7                                                                                                                                                                          |       | 0,24           | 19,7     |       | 0,04           |
| 50,2                                                                                                                                                                          |       | 0,42           | 48,5     |       | 0,35           |
| 77,0                                                                                                                                                                          |       | 0,59           | 77,7     |       | 0,78           |
| 79,3                                                                                                                                                                          |       | 0,63           | 100      |       | 0,89           |
| 100                                                                                                                                                                           |       | 0,66           |          |       |                |
| Acétate de diéthyl-carbinol $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OCH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} = 130$ |       |                |          |       |                |
| 27,4                                                                                                                                                                          |       | 0,34           |          |       |                |
| 57,0                                                                                                                                                                          |       | 0,53           |          |       |                |
| 77,2                                                                                                                                                                          |       | 0,71           |          |       |                |

TABLEAU IV.

**NITRATES.**

| TRINITRO.                                                                  |                  |                  | DINITRO. |                  |                  |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|----------|------------------|------------------|
| C.                                                                         | a <sub>2</sub> . | N <sub>2</sub> . | C.       | a <sub>2</sub> . | N <sub>2</sub> . |
| Nitrate de méthyle $\text{NO}_2\text{OCH}_3 = 77$ .                        |                  |                  |          |                  |                  |
| 3,2                                                                        | 0,14             | 0,105            | 3,8      | 0,17             | 0,100            |
| 10,6                                                                       | 0,43             | 0,229            | 12,5     | 0,49             | 0,225            |
| 21,6                                                                       | 0,72             | 0,332            | 19,7     | 0,685            | 0,206            |
| 27,5                                                                       | 0,815            | 0,415            | 28,2     | 0,825            | 0,389            |
| 39,3                                                                       | 0,89             | 0,440            | 41,8     | 0,905            | 0,450            |
| 45,6                                                                       | 0,92             | 0,472            | 46,3     | 0,92             | 0,481            |
| 57,6                                                                       | 0,95             | 0,500            | 46,4     | 0,925            | 0,476            |
| 61,8                                                                       | 0,955            | 0,513            | 53,9     | 0,94             | 0,576            |
| 66,1                                                                       | 0,960            | 0,517            | 59,6     | 0,95             | 0,650            |
| 73,0                                                                       | 0,975            | 0,518            | 67,0     | 0,965            | 0,671            |
| 84,2                                                                       | 0,985            | 0,590            | 68,1     | 0,965            | 0,720            |
| 92,6                                                                       | 0,995            | 0,562            | 82,2     | 0,985            | 0,745            |
| 100                                                                        | 1                | 0,629            | 88,2     | 0,990            | 0,755            |
|                                                                            |                  |                  | 90,9     | 0,990            | 0,812            |
|                                                                            |                  |                  | 100      | 1                | 0,831            |
| Nitrate d'éthyle $\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 = 91$ .                 |                  |                  |          |                  |                  |
| 5,8                                                                        | 0,26             | 0,12             | 10,1     | 0,44             | 0,14             |
| 10,9                                                                       | 0,465            | 0,22             | 14,8     | 0,55             | 0,18             |
| 14,2                                                                       | 0,55             | 0,22             | 20,5     | 0,645            | 0,19             |
| 21,9                                                                       | 0,66             | 0,31             | 21,2     | 0,65             | 0,23             |
| 42,7                                                                       | 0,86             | 0,45             | 82       | 0,98             | 0,46             |
| 62,4                                                                       | 0,94             | 0,50             | 100      | 1                | 0,50             |
| 81,8                                                                       | 0,99             | 0,57             |          |                  |                  |
| 100                                                                        | 1                | 0,66             |          |                  |                  |
| "                                                                          | "                | 0,70             |          |                  |                  |
| "                                                                          | "                | 0,72             |          |                  |                  |
| Nitrate de propyle $\text{NO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 = 105$ . |                  |                  |          |                  |                  |
| 4,8                                                                        | 0,19             | 0,13             | 6,2      | 0,24             | 0,058            |
| 24,4                                                                       | 0,64             | 0,28             | 40,5     | 0,84             | 0,185            |
| 51,6                                                                       | 0,93             | 0,43             | 100      | 1                | 2,29             |
| 81,1                                                                       | 1-ε              | 0,51             |          |                  |                  |
| 100                                                                        | 1                | 0,55             |          |                  |                  |
| Nitrate de butyle $\text{NO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 = 119$ .  |                  |                  |          |                  |                  |
| 11,1                                                                       | 0,40             | 0,13             | 10,7     | 0,395            | 0,127            |
| 40,4                                                                       | 0,80             | 0,30             | 20,8     | 0,57             | 0,088            |
| 61,0                                                                       | 0,94             | 0,37             | 41,0     | 0,805            | 0,10             |
| 100                                                                        | 1                | 0,46             | 60,9     | 0,94             | 0,15             |
|                                                                            |                  |                  | 100      | 1,0              | 0,22             |

# CETONES

- 29 -

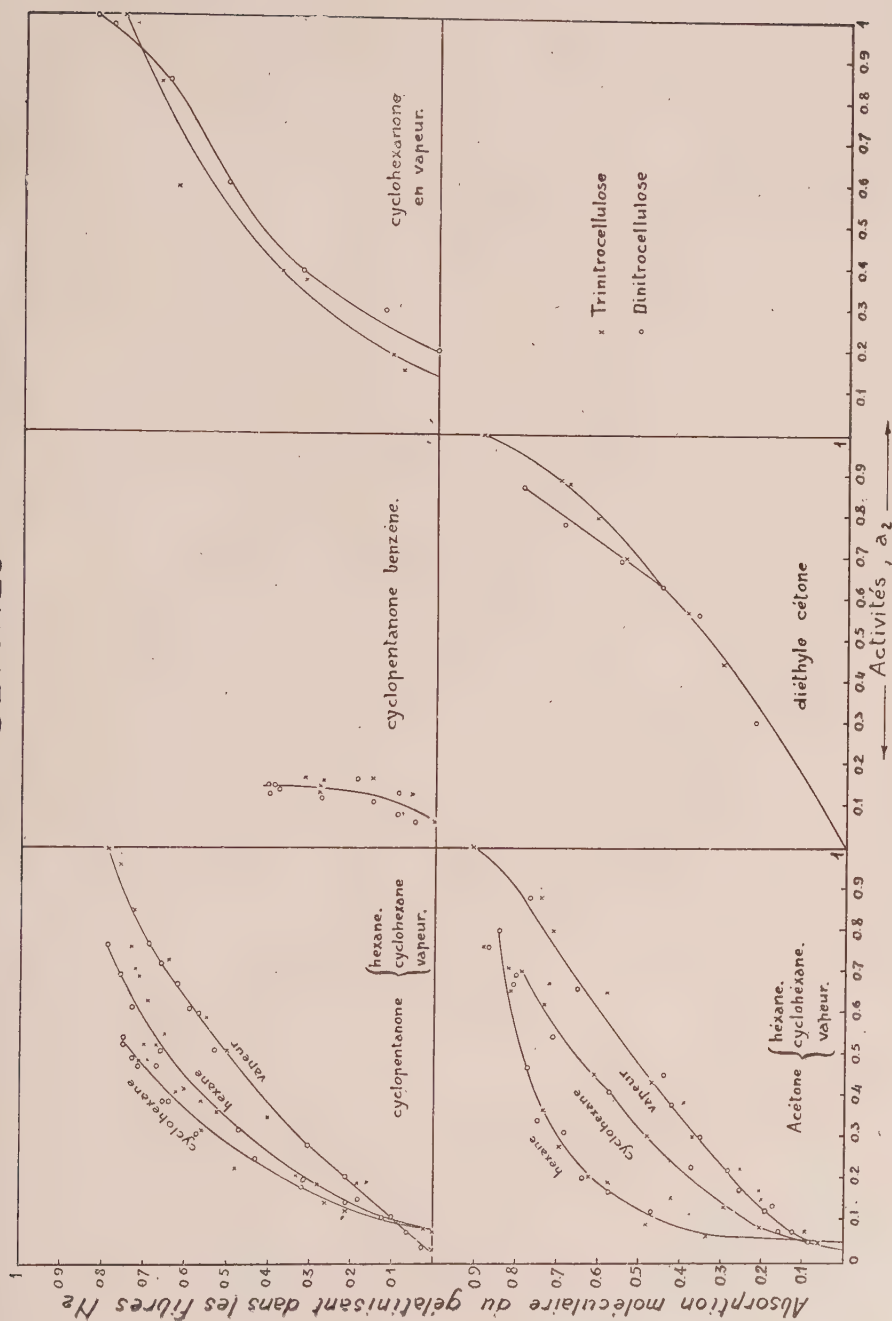


Fig. 1.

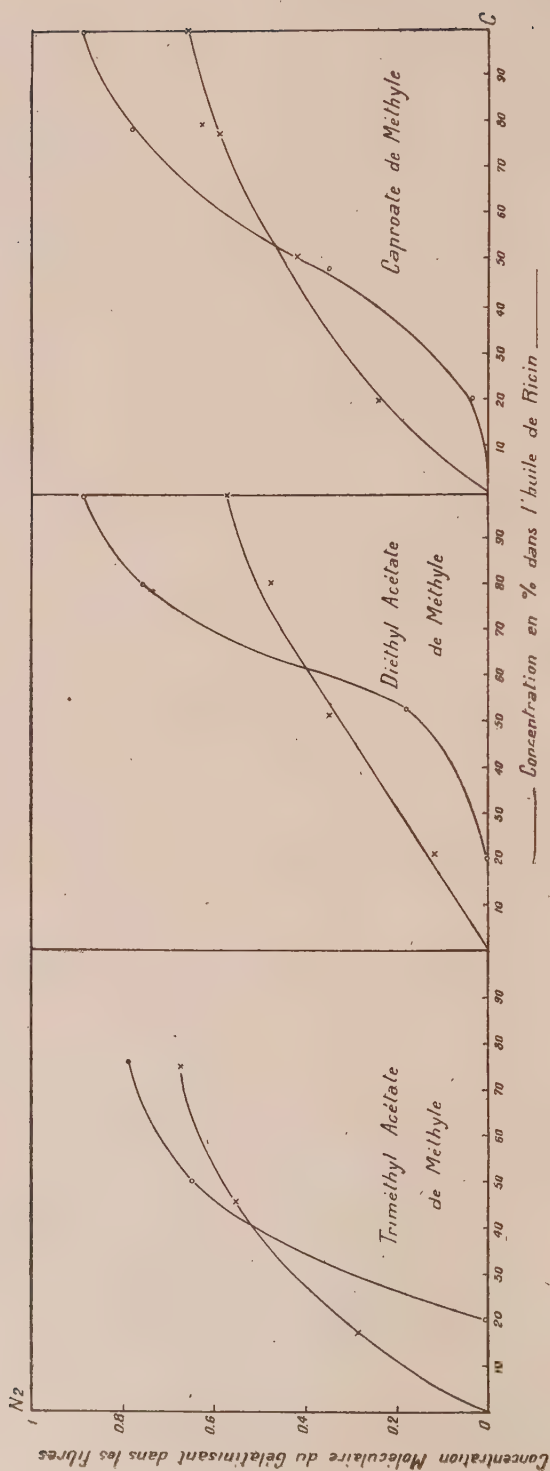


Fig. 2 bis.

les fibres soient assez notablement gélatinisées ; ceci montre bien que le benzène et le gélatinisant ont pénétré ensemble dans les fibres. Dans le cas de l'acétone et du benzène, il est impossible de donner des résultats : les fibres se dissolvent complètement dans la solution sans qu'on ait pu déceler de changement de concentration de celle-ci. Ainsi la constance supposée de  $S$ , nombre total de molécules de solvant dans la solution, constance sur laquelle repose le calcul, n'est pas vérifiée, en particulier dans le cas du benzène.

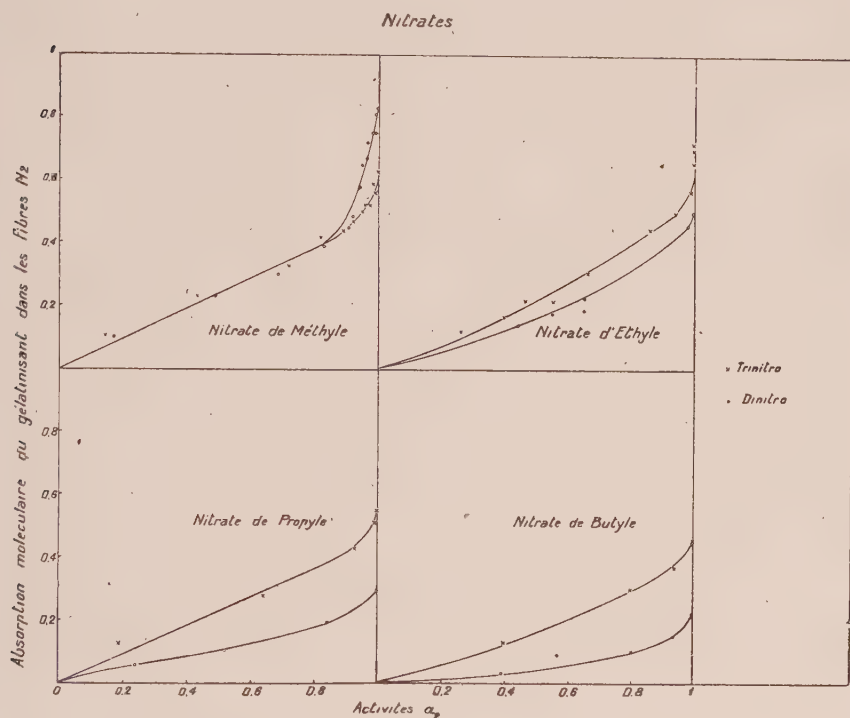


Fig. 3.

Pour faire en phase liquide, un dosage plus direct du gélatinisant fixé, on pourrait tenter d'utiliser la méthode des restes de SCHREINEMAKERS, mais pour que cette méthode s'applique, il faut que la courbe d'absorption soit une courbe en paliers, ce qui n'est pas le cas ici. D'autre part, le système doit être composé de deux phases, l'une constituée par la solution, l'autre par la combinaison. Or, dans le cas de la nitrocellulose, il est certain que cette seconde phase est constituée par une dissolution de la solution dans le complexe nitrocellulose-gélatinisant.

Enfin, l'essorage progressif des fibres est difficile, elles collent entre elles et ne laissent plus exprimer de liquide, dès qu'elles sont un peu gélatinisées.

b. *Esters*. — L'étude de l'absorption des esters a été faite jusqu'ici uniquement en phase vapeur. De l'examen des courbes résultent les remarques suivantes :

1° Pour les esters de faible poids moléculaire, en  $C_3$  et  $C_4$  (P. M. 74 et 88) l'absorption est indépendante du taux d'azote; mais à partir de l'ester en  $C_5$  (P. M. 102) les courbes de la dinitro et de la trinitro sont différentes.

Au début des courbes, pour les faibles concentrations, la dinitro absorbe moins que la trinitro; puis les courbes se coupent pour une absorption moléculaire un peu inférieure à 0,5, ensuite la trinitro absorbe moins que la dinitro et la différence augmente avec la longueur de chaîne de l'ester. Pour quelques esters on avait trop peu de produit pour mesurer les tensions de vapeur, aussi a-t-on dû tracer les courbes d'absorption en fonction de la concentration du gélatinisant dans l'huile de ricin. Ces courbes permettent quand même de voir les différences signalées entre les différentes nitroramies.

2° La trinitro n'est presque jamais complètement « soluble ». On peut mettre les fibres en présence de vapeur pure de l'ester (activité = 1) sans qu'il y ait gélification complète; la structure fibreuse se conserve, quoique plus ou moins attaquée.

Au contraire, la dinitro se dissout complètement, même en phase vapeur, sauf avec quelques esters à chaîne longue. À mesure que  $N_2$  augmente, les fibres perdent leur aspect; elles forment intermédiairement une sorte d'éponge encore opaque, puis une masse gélatineuse assez transparente encore rigide, puis la masse devient plus fluide et finit par couler.

La méthode en phase vapeur permet donc de prolonger l'absorption jusqu'à l'ester pur, alors qu'en milieu liquide, le trinitro elle-même est complètement soluble dans ces esters.

En opérant, comme nous l'avons fait à 46°, on est vite limité par la tension de vapeur de l'ester, qui devient trop faible, pour permettre de déterminer les activités.

c. *Nitrates alcooliques*. — L'absorption des nitrates alcooliques en vapeur donne, sauf pour les très grandes concentrations, des courbes qui sont très voisines de droites; l'absorption est en général assez faible et n'aboutit jamais à une dissolution complète des fibres. (En milieu liquide pur, la dinitro est soluble en partie dans le nitrate de méthyle.)

On aurait pu s'attendre à une plus grande absorption des nitrates quand on sait que le nitroglycérine et la nitrocellulose sont les seuls constituants de la poudre sans dissolvant. Mais il se présente un problème qu'on retrouve également dans la fixation du camphre pour former le celluloid, c'est l'importance des actions mécaniques et de la température dans les applications de la gélatinisation.

DEUXIÈME PARTIE.  
STRUCTURE DES PHASES FIBREUSES  
NITROCELLULOSE-GÉLATINISANT.

CHAPITRE PREMIER.  
Méthodes expérimentales.

I. APPAREILS.

Pour faire les diagrammes de rayons X dans les mêmes conditions expérimentales que les absorptions les fibres étaient montées dans une chambre isotherme maintenue à 40°.

On trouvera une description plus détaillée de la chambre isotherme ayant servi pour *l'étude en vapeur* dans la thèse de M. M. MATHIEU (8), page 125.

Un petit réservoir cylindrique en laiton à double paroi est monté sur trois vis calantes (son diamètre intérieur est 5 centim., sa hauteur 12 centim. environ); vers le milieu de sa hauteur se trouvent deux fenêtres circulaires en face l'une de l'autre, sur chacune de ces fenêtres on visse un bouchon en laiton : l'un porte le limiteur de rayons X, l'autre porte les fibres. Celles-ci sont tendues sur le bouchon devant une petite ouverture circulaire qui permet le passage des rayons X et qui est bouchée par une mince feuille d'aluminium, qui la rend étanche aux vapeurs du gélatinisant. La solution de gélatinisant dans l'huile de ricin est mise dans le fond du réservoir (20 cm<sup>3</sup> environ suffisent). De l'eau à 40° circule dans la double paroi.

On peut mettre à volonté un porte-film plan ou cylindrique, celui-ci étant co-axial à la chambre thermostatique. L'emploi du film plan est nécessaire pour faire des photos à grande distance dans les cas où l'on a de grands espacements.

Pour l'absorption en milieu liquide la chambre thermostatique est établie sur le même principe. Mais ici il ne faut laisser qu'une très faible épaisseur de liquide, pour ne pas trop affaiblir le faisceau de rayons X. Pour assurer l'homogénéité de la température de cette mince couche de liquide, le réservoir, semblable au précédent, est surmonté d'un second réservoir communiquant avec lui. Une petite pompe noyée dans le liquide assure sa circulation rapide. Le tout est toujours maintenu à 40°. Cet appareil nécessite d'assez grandes quantités de liquide.

L'étanchéité des bouchons au liquide ou à la vapeur est assurée ainsi : le bouchon se compose de deux parties se vissant l'une sur l'autre et entre lesquelles on place la feuille d'aluminium et une rondelle d'étain.

Le joint bouchon-thermostat est assuré par une rondelle de caoutchouc. A la partie supérieure du thermostat on peut fixer un thermomètre qui donne la température exacte du liquide ou de la vapeur.

## II. MODE D'EXAMEN.

a. *Phase vapeur.* — Pour les gélatinisants ayant à  $40^{\circ}$  une assez forte tension de vapeur, comme l'acétone ou les premiers termes des esters, on a procédé comme l'a décrit M. MATHIEU.

Les fibres de nitroramie sont tendues bien parallèlement sur le bouchon et exposées pendant quelques heures aux vapeurs de gélatinisant à  $40^{\circ}$  dans la chambre thermostatique même. On observe que les diagrammes sont identiques, soit qu'on change les fibres à chaque expérience, soit qu'on laisse les mêmes fibres d'une expérience à l'autre, en augmentant progressivement la concentration du gélatinisant.

Mais lorsque la tension de vapeur du gélatinisant est faible, cette méthode ne convient plus, car l'équilibre s'établit trop lentement. On opère alors de la manière suivante :

Les fibres qui ont servi à établir les courbes d'absorption sont soigneusement retirées des griffes de fil métallique qui les retiennent et sont portées sur le bouchon du thermostat.

La solution au-dessus de laquelle elles étaient exposées est versée dans le réservoir. L'opération doit être faite assez rapidement. On continue à chauffer pendant quelques heures avant de faire le diagramme. De cette façon on est certain d'avoir réalisé l'équilibre dans l'étude de la structure comme on l'avait fait dans l'étude thermodynamique.

Il faut noter que les diagrammes de rayons X ne sont pas sensibles à une petite quantité de fibres non transformées.

b. *Milieu liquide.* — On a vu que l'on avait été amené à n'étudier en milieu liquide que l'acétone et la cyclopentanone.

Pour ces deux gélatinisants et en milieu liquide, l'équilibre est atteint assez rapidement.

On place les fibres de nitroramie sur le bouchon, ensuite on verse le liquide et l'on chauffe; à  $40^{\circ}$  l'absorption se fait donc dans la chambre thermostatique même, au bout de quelques heures on peut faire le diagramme.

(On a vérifié en chauffant les mêmes fibres avec le même mélange pendant deux ou trois jours que le diagramme ne changeait plus.)

On conservait les mêmes fibres d'une expérience à l'autre en augmentant progressivement la concentration, comme dans le cas de la vapeur. On obtient le même diagramme si l'on change les fibres à chaque expérience (thèse MATHIEU, p. 127).

Dans tous les cas où l'absorption est faite directement dans la chambre thermostatique, on établit à l'avance la courbe d'absorption sur d'autres fibres et c'est en se reportant à cette courbe que l'on sait à quelle absorption les diagrammes correspondent.

## CHAPITRE II.

### Caractères des diagrammes obtenus.

Avant de donner les résultats, nous rappellerons brièvement la signification des taches que l'on observe sur les diagrammes de cellulose et de nitrocellulose (8 et 13). (La ramie a été choisie comme type de cellulose, parce qu'elle donne des diagrammes bien orientés et par suite plus faciles à interpréter que ceux du coton, par exemple.)

a. *Équateur*. — Sur les diagrammes de cellulose et de nitrocellulose les taches équatoriales correspondent aux plans en zone avec l'axe de fibre, plans *ool*, *hol*. Ce sont ces plans qui nous intéressent le plus; ils donnent respectivement l'espacement des plans des anneaux de glucose et l'écartement des chaînes dans ces plans. Or, ces dernières distances varient : 1° en fonction du taux d'azote, quand on passe de la cellulose à la nitrocellulose; 2° en fonction de la longueur de la chaîne du gélatinisant introduit dans les nitrocelluloses.

(Nous désignerons les taches par la notation adoptée par M. MATHIEU [8].)

On observe sur les diagrammes de *cellulose* trois taches équatoriales importantes : en partant du centre du cliché  $A'_1$  et  $A''_1$  correspondent aux plans 10 1 et 10  $\bar{1}$ , plans diagonaux mesurant l'écartement des chaînes; ensuite  $A_2$ , plan 002, qui mesure l'épaisseur des anneaux (ou ce qui revient au même l'espacement de leurs plans médians).

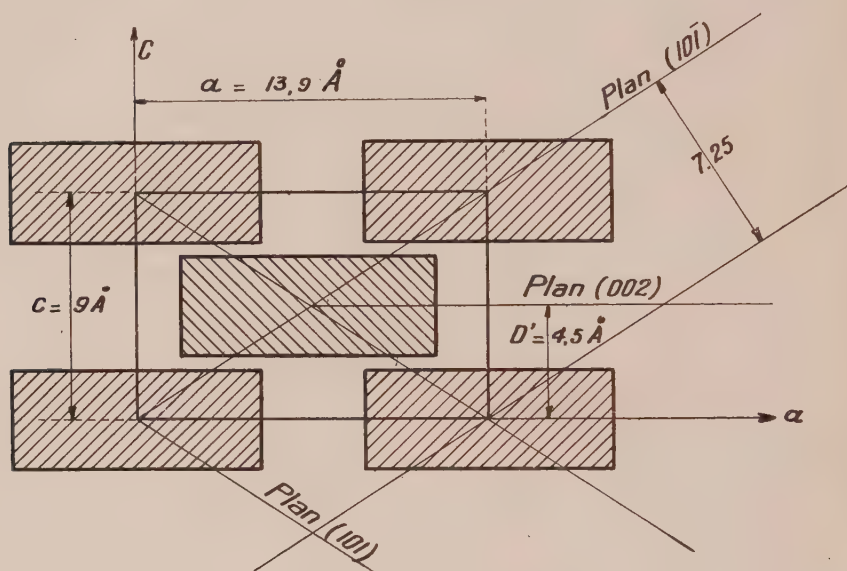
A partir d'un taux d'azote voisin de 10 p. 100 et jusqu'à 13 p. 100 le diagramme est celui de la *dinitro*. A la place des deux taches  $A'_1$  et  $A''_1$  on a une seule tache  $A_1$  dont la position varie en fonction du taux d'azote. (Nous désignerons l'espacement qui correspond à la tache  $A_1$  par  $d_1$ , nous en parlerons souvent à propos de la gélatinisation.) Cette tache  $A_1$  correspond à la fois aux plans 10 1 et 10  $\bar{1}$  parce que l'angle  $\beta$  des axes  $a$  et  $c$  égal à  $84^\circ$  dans la cellulose devient égal à  $90^\circ$ .

La tache  $A_2$  ne change pas, mais devient plus large et à bords diffus.

Donc au cours de la nitration, pour des nitrocelluloses à taux d'azote assez faible (dinitro), l'espacement des plans réticulaires contenant les anneaux de glucose se conserve et les chaînes de résidus de glucose s'écartent dans ces plans.

A partir du taux d'azote 13 p. 100, trinitro, on a toujours la tache  $A_1$  (espacement  $d_1$ ) qui varie régulièrement. (On peut tracer une courbe des  $d_1$  en fonction du taux d'azote, cette courbe nous servira plus loin, le taux d'azote d'un échantillon étant connu, à repérer son  $d_1$  et ainsi à étalonner les diagrammes.) La tache  $A_2$  se sépare en trois taches : une  $A'_1$  est sur l'équateur et on l'interprète comme le second ordre de  $A_1$ . Les deux autres notées  $A''_1$  sont symétriques par rapport à l'équateur. L'équidistance correspondant à ces taches est de 4,53 Å. Elle est un peu plus grande que dans la cellulose et la dinitrocellulose. Pour expliquer ce léger accroissement, ainsi que le fait que les taches ne sont plus sur l'équateur, M. MATHIEU a fait l'hypothèse d'un « plissement » des chaînes, les plans des anneaux de glucose seraient alternativement parallèles à 0 12 et

012, mais l'ensemble de la chaîne serait toujours parallèle à 002; l'épaisseur apparente de la chaîne serait ainsi un peu plus grande. On voit sur les figures 4 [p. 54 bis] et 5 le diagramme de la trinitroramie et un schéma de la maille dans le plan  $ac$ , perpendiculaire à l'axe de fibre.



### Maille de la trinitrocellulose.

Fig. 5.

b. *Direction normale à l'équateur.* — On observe des alignements analogues à ceux d'un diagramme de cristal tournant. Sur la ligne perpendiculaire à l'équateur au centre du cliché, la *cellulose native* donne deux arcs  $B_1$  et  $B_3$  correspondant aux plans 020 et 040 perpendiculaires à l'axe de fibre. Théoriquement puisque nous plaçons les fibres normalement aux rayons X, les plans perpendiculaires à l'axe de fibre ne devraient pas donner de taches, car ces plans sont parallèles aux rayons X; ceci serait vrai dans le cas d'un diagramme « idéal de fibre ». Pour faire apparaître ces plans, il faut alors incliner les fibres sur le faisceau de rayons X. Mais pratiquement, sur le diagramme « réel de fibres » ces plans apparaissent. Ceci résulte de fluctuations dans la disposition des cristallites autour d'une position moyenne.

La période de translation correspondant à 020 est de 5,2 Å, qui est la longueur d'un résidu de glucose, c'est une pseudo-période. La vraie période, qui est la longueur d'un cellobiose, correspond aux plans 010 dont on a en  $B_1$  et  $B_3$  le second et le quatrième ordre de réflexion.

Quand on arrive à la *dinitro* les arcs  $B_1$  et  $B_3$  restent inchangés, mais à la place des taches notées  $B_2$ , troisième ordre de réflexion sur 101 dans la cellulose, on a un seul arc intense. Avec la *trinitro*  $B_1$  et  $B_3$  restent toujours,  $B_2$  se transforme en plusieurs taches nettes et intenses. On a rattaché cette interférence, qui correspond à une période de 3,5 Å, à l'existence des groupes  $\text{NO}_2$ , le long des chaînes moléculaires; ceci expliquerait leur plus grande netteté pour les plus forts taux d'azote, où la régularité de répartition des groupes  $\text{NO}_2$  est maximum (leur distance respective étant toujours la même).

#### RÉSULTATS.

Les diagrammes obtenus en phase vapeur sont plus nets que ceux obtenus en milieu liquide. Les liquides donnent un halo large qui caractérise les carbures employés comme solvants; ce halo recouvre les taches  $A_1$  de la trinitro.

Les nouveaux espacements sont étalonnés sur l'équidistance, connue en fonction du taux d'azote, des plans  $d_1$  (voir plus haut). On fait, pour chaque série d'absorption, un diagramme de référence sur les fibres initiales.

a. *Cétones*. — Le long de l'axe de fibre on ne constate sur les diagrammes, ni modification des anciennes taches, ni apparition de nouvelles interférences. Les renseignements sur la structure des mailles nitrocellulose-gélatinisant se tirent seulement des taches équatoriales. Ce résultat pouvait d'ailleurs se prévoir *a priori*. Dans le sens de l'axe de fibre les résidus de glucose sont reliés, dans la chaîne, par des valences primaires, qui ne peuvent être modifiées par l'action de gélatinisants qui ne se fixent que par des valences secondaires; celles-ci sont de la nature de celles qui relient entre elles les chaînes dans la direction des deux autres axes.

A mesure que la concentration en cétone augmente et jusqu'à une concentration voisine de 1 cét./1  $C_6$ , l'écartement  $d_1$  correspondant aux taches équatoriales  $A_1$  augmente d'une façon continue et en même temps l'ensemble du diagramme devient flou, ce qui rend une mesure précise difficile. A partir de 1 cét./1  $C_6$  ( $N_2 = 0,5$ ) on n'obtient plus de diagramme avec la dinitro et ceci correspond au fait, signalé plus haut, qu'au delà de 0,5 l'état fibreux a disparu bien qu'on puisse encore prolonger l'absorption.

Au contraire avec la trinitro cette valeur marque un nouveau type de diagramme bien défini et très net. Nous réunissons les équidistances  $d$  correspondant aux nouvelles taches équatoriales pour les systèmes trinitroramie-cétone. (TABLEAU V, p 38.)

*Remarques*. — D'une manière générale tous les diagrammes de fibres, même lorsqu'ils sont nets, ne permettent pas des mesures aussi précises que des diagrammes de poudre ou de cristal unique. Quelques dixièmes d'Å de différences entre deux diagrammes ne correspondent pas forcément à un type nouveau, d'où l'intérêt d'une étude systématique d'une série de corps.

En vapeur, la tache correspondant à  $d_1$  de la trinitro initiale (plan 101) demeure à la même place ou légèrement déplacée vers le centre du cliché; mais cette tache est toujours faible.

La série de valeurs comprises entre 4,3 et 4,7 Å correspond aux taches  $A_2^1$  qui tendent à se confondre en un seul arc sur l'équateur.

On trouve pour la plus grande équidistance une petite différence entre le diagramme en milieu liquide et en phase vapeur mais cette différence n'est pas dans le même sens pour l'acétone et pour la cyclopentanone; on peut en conclure qu'elle est due à des imprécisions dans les mesures et que les diagrammes sont les mêmes en vapeur et en liquide.

TABLEAU V.

| CÉTONE.                                   | $d$<br>CORRESPONDANT AUX TACHES ÉQUATORIALES<br>(Å). |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Acétone (Hexane ou cyclohexane).....      | 14,7 — 9,8 (I) — (7,25).                             |
| Acétone en vapeur.....                    | 15,1 — 9,7 (I) — (7,3) — 4,3.                        |
| Diéthyle-cétone en vapeur.....            | 16,5 (I) — 9,3 — (7,3) — 4,2.                        |
| Cyclopentanone (Hexane ou cyclohexane)... | 10,7.                                                |
| Cyclopentanone en vapeur.....             | 10,4 (I) — (7,5) — (4,6 à 4,15).                     |
| Cyclohexanone en vapeur.....              | 10,4 (I) — (7,5) — (4,7 à 4,2).                      |

(I) désigne la tache la plus intense.

Au contraire quand on passe de l'acétone à la diéthylcétone, il y a une augmentation certaine de l'écartement avec la longueur de chaîne du gélatinisant.

La cyclopentanone et la cyclohexanone, qui ont une forme de molécule très voisine, donnent le même diagramme.

Les cétones linéaires donnent des diagrammes plus riches en taches que les cétones cycliques.

*Remarques au sujet de l'acétone.* — L'acétone donne parfois d'autres types de diagrammes; la question a déjà été discutée par M. MATHIEU.

A ce moment, il avait semblé que c'était le diagramme normal de l'acétone qui donnait un seul grand espacement vers 10,7 Å, comme la cyclopentanone et que l'autre type de diagramme plus riche en taches était obtenu en présence de traces d'eau. Nous avons eu depuis beaucoup de mal, même en séchant à fond tous les produits, pour retrouver le type le moins riche en taches et il semble même qu'avec de la ramie à 14 p. 100 il soit impossible de le retrouver<sup>(1)</sup>.

Nous avons aussi obtenu une seule fois un troisième type de diagramme sur une ramie à 14 p. 100. Après avoir observé jusqu'à une valeur de  $N_2$  voisine

<sup>(1)</sup> Remarquer une fois de plus l'influence d'une petite différence de taux d'azote au voisinage du maximum.

de 0,8 le type de diagramme à trois taches une tache supplémentaire est apparue correspondant à  $d = 11,75 \text{ \AA}$ ; ensuite deux autres taches ont disparu et il ne restait plus que 11,75 et 9,8  $\text{\AA}$ .

Or, HESS, dans la note citée un peu plus haut, trouve également différents types de diagrammes acétone-trinitrocellulose, sans pouvoir arriver à démêler quelles sont les conditions d'apparition de chacun de ces diagrammes (influence, dit Hess, de la température ou du solvant inerte) mais nous sommes certains ici d'opérer toujours à la même température et ces différents types de diagrammes sont tous obtenus en phase vapeur. Les autres gélatinisants ne nous ont jamais donné ces irrégularités.

b. *Esters*. — Les diagrammes de rayons X des phases fibreuses nitro ramie-esters gras ressemblent beaucoup aux diagrammes nitro ramie-acétone. Comme dans la gélatinisation avec les cétones, les diagrammes de la dinitrocellulose ne sont plus nets dès que l'absorption atteint la proportion 1 gél./1  $C_6$ . Toute

TABLEAU VI.

| ESTER.                                                                                                                 | $d$<br>CORRESPONDANT AUX TACHES ÉQUATORIALES<br>( $\text{\AA}$ ).                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_3$<br>Acétate de méthyle.....                                                                                       | 15,7 — 9,6 (I) — (7,3) — 5,2 — 4,2 — 3,9.                                                                                                               |
| $C_4$<br>Acétate d'éthyle.....<br>Propionats de méthyle.....                                                           | 16,1 (I) — 9,2 — (7,3) — 4,2 — 3,45.<br>16,1 (I) — 9,4 — (7,3) — 4,4 — 3,65.                                                                            |
| $C_5$<br>Acétate de propyle.....<br>Butyrate de méthyle.....<br>Propionate d'éthyle.....<br>Acétate d'allyle.....      | 16,75 (I) — 9,2 — (7,3) — 4,3 — 3,5.<br>17,05 (I) — 9,4 — (7,4) — 4,4 — 3,7.<br>17,05 (I) — 9,0 — (7,15) — 4,3 — 3,6.<br>16,85 (I) — 9,0 — (7,3) — 4,2. |
| $C_6$<br>Acétate de butyle.....<br>Valérianate de méthyle.....<br>Butyrate d'éthyle.....<br>Propionate de propyle..... | 17,6 (I) — 9,2 — (7,3) — 4,6 — 3,8.<br>17,8 (I) — 9,2 — (7,3).<br>18,1 (I) — 9,1 — (7,3) — 4,4.<br>18,1 (I) — 9,4 — (7,4) — 4,4 — 3,85.                 |

l'étude des mailles a donc été faite sur la trinitrocellulose. Un nouveau type de diagramme bien défini apparaît pour le rapport 1 gél./1  $C_6$ . Nous donnons les interférences équatoriales pour la série des esters étudiés <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Nous avons de trop faibles quantités de certains esters pour faire les diagrammes, notamment des esters à chaîne ramifiée.

Si on considère les équidistances  $d$  correspondant aux taches équatoriales on constate que la plus grande équidistance varie régulièrement en fonction de la longueur de la chaîne de l'ester introduit et qu'elle est la même en moyenne pour les isomères de même longueur de chaîne, quelle que soit la position du groupe actif dans la chaîne. Un essai fait sur l'acétate d'allyle, qui a une double liaison, montre que son  $d$  correspond à celui de l'isomère saturé. Si l'on porte les  $d$  en fonction du nombre de carbones de l'ester, on obtient une droite passant par les valeurs moyennes; seul l'acétate de méthyle s'en écarte un peu (fig. 6).

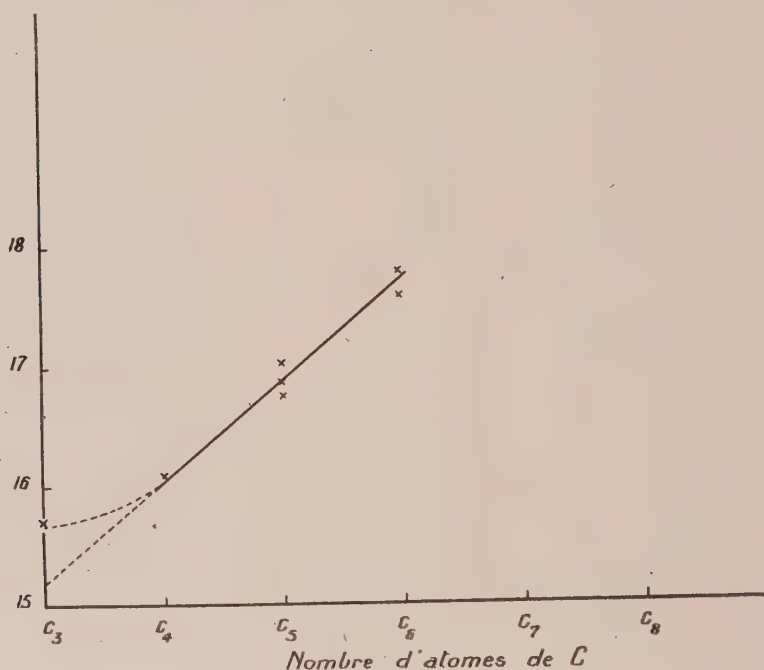


Fig. 6.

Il faut remarquer que, pour tous les esters, la tache la plus intense correspond à ce grand écartement sauf pour l'acétate de méthyle.

Nous avons déjà fait remarquer l'évolution du grand espacement lorsqu'on passe de l'acétone à la diéthyle cétone. Si nous considérons les valeurs moyennes (en mettant toujours à part l'acétate de méthyle) quand on passe des esters en  $C_4$  aux esters en  $C_5$  puis de ceux en  $C_5$  à ceux en  $C_6$ , la variation de  $d$  est de 0,8 Å et de 0,9 Å pour un  $\text{CH}_2$  en plus dans l'ester. Entre l'acétone et la diéthyle cétone, qui diffèrent par deux  $\text{CH}_2$  la différence des  $d$  est 1,4 Å, soit en gros le double. (Il faudrait 1,7 pour avoir juste le double.)

On a donc bien, dans tous les cas, une variation de l'écartement des résidus de glucose qui dépend de la longueur de la molécule introduite.

On peut rapprocher ce résultat de celui obtenu par J. J. TRILLAT, avec les esters gras de la cellulose (14). Il obtient des diagrammes DEBYE-SHERRER, car il opère sur de la poudre ou des films; il trouve un anneau intense dont le diamètre diminue quand la longueur de la chaîne augmente. Les points représentant la distance réticulaire correspondante sont sur une droite. L'accroissement par atome de carbone est de 1,3 Å.

Dans l'ensemble les diagrammes que nous obtenons sont assez nets; leur qualité dépend beaucoup de celle des fibres et de la perfection avec laquelle elles sont tendues sur le bouchon. Un des plus beaux a été obtenu avec le propionate d'éthyle. Tous les diagrammes, sauf ceux de l'acétate de méthyle, qui a une tension de vapeur assez grande, sont obtenus en faisant l'absorption à part dans les petits flacons comme on l'a indiqué plus haut.

A partir de la série des isomères de poids moléculaire 116 les diagrammes sont plus flous et l'évolution avec la concentration moins régulière. On observe bien le nouveau type de diagramme pour  $N_2 = 0,5$ , mais il semble qu'au début de l'absorption on ait une superposition de deux diagrammes. Sur le diagramme de la trinitro initiale viendrait se superposer la tache correspondant au grand espacement; puis brusquement pour 0,5 on aurait le véritable nouveau diagramme avec disparition de toute trace de diagramme de trinitro.

Les isomères de poids moléculaire 130 ne donnent plus du tout de nouveau diagramme; on obtient le diagramme de la trinitro initiale plus un noircissement au centre non mesurable. A un certain moment, quand l'absorption est assez grande, l'état fibreux s'altère et on a un diagramme présentant seulement un ou deux anneaux amorphes et larges.

Comment expliquer l'absence de diagramme défini et le noircissement au centre du cliché, observé avec ces deux séries d'esters?

Il semble, si l'on rapproche les courbes et les diagrammes, qu'on puisse distinguer deux stades dans l'absorption des esters de poids moléculaire 116. Au début de l'absorption, l'ester pénètre d'autant plus difficilement dans le réseau de la nitrocellulose qu'il devient plus long; sa répartition n'est pas régulière et se fait d'abord en surface. Tant qu'il existe une assez grande quantité de nitrocellulose non transformée on observe encore le diagramme initial, le halo près du centre serait attribuable à la partie gélatinisée qui ne présente pas une structure assez régulière pour donner un diagramme. Pour les plus fortes concentrations, on arriverait quand même à un arrangement assez régulier du réseau.

Avec les esters de poids moléculaire 130 on aurait au début de l'absorption la même évolution de la structure. Aux fortes concentrations, quoiqu'on conserve l'état fibreux un certain temps, le nouveau réseau, dont la maille est très élargie, et les valences secondaires moins fortes, présente de petits écarts par rapport à la position moyenne et ceux-ci suffisent à empêcher l'apparition des interférences.

Au début de cette étude des esters nous avons signalé qu'en phase vapeur et à 40° on était limité dans la série des esters par la tension de vapeur qui deve-

nait trop faible; mais il semble que de toutes façons, tout au moins du point de vue de la structure, on soit limité en même temps par la longueur de la molécule introduite. Peut-être pourrait-on essayer en milieu liquide, mais il est probable qu'on ne peut pas garder la structure fibreuse plus loin. Il faudrait faire des films et on aurait alors des diagrammes de DEBYE, comme J. J. TRILLAT en obtenait avec les esters gras de la cellulose.

Suivant l'axe de fibre on a de nombreux arcs très allongés et très fins, mais qui ne correspondent à aucune période nouvelle: Ces périodes sont toutes des sous-multiples de 25,5 Å, période de la trinitroramie. On trouve des valeurs très voisines de 25,5 divisé par 2, 3, 4 et 5.

L'arc B<sub>2</sub> de la trinitro correspondant à une période de 3,5 Å, attribué à la distribution des groupes NO<sub>2</sub>, est en général intense, ce qui serait peut être un argument en faveur de la fixation du gélatinisant sur ces groupes.

c. *Nitrates*. — Les diagrammes des nitrates ne donnent pas beaucoup d'indications. Nous avons déjà décrit le diagramme de la trinitroramie en présence de nitrate de méthyle (15).

On remarque un petit déplacement de la tache A<sub>1</sub> (de 7,3 à 7,9 Å), et il apparaît une tache très faible supplémentaire correspondant à un espacement de 6,20 Å.

Les autres nitrates étudiés ne donnent aucun changement de diagramme, ce qui est corrélatif de la faible absorption mesurée.

*Réversibilité des diagrammes*. — Tant que la texture fibreuse subsiste les diagrammes sont réversibles, mais il faut pour revenir à l'état initial chauffer les fibres plusieurs heures à une température assez élevée (60 à 80°).

### CHAPITRE III.

#### Construction des mailles des phases fibreuses:

##### Nitrocellulose-Gélatinisant.

Les nouveaux diagrammes peuvent être interprétés par des mailles construites à partir des réseaux polaires (16). Nous nous limiterons à essayer de trouver la position du gélatinisant dans les nouvelles mailles.

Si D est l'intervalle des nœuds du réseau polaire

$$D = \frac{s^2}{d}$$

d est la distance des plans du réseau primitif et  $s^2 = R\lambda$  (Rλ est le rayon de la sphère de projection et λ la longueur d'onde de la raie Kα du cuivre = 1,537 Å.) Si nous choisissons R tel que Rλ = 50 (cette échelle est commode ici).

$$D = 50/d$$

A partir du réseau polaire on construit le réseau vrai, comme on le voit sur les schémas, en menant les plans perpendiculaires aux droites du réseau polaire.

Si nous nous reportons aux tableaux donnant les équidistances sur l'équateur nous trouvons pour les réseaux polaires des cétones les valeurs suivantes :

*Cyclopentanone et cyclohexanone.*

$$D = \frac{50}{10,4 \times 2} = 2,4 \quad \text{et} \quad \frac{50}{4,2 \times 2} = 5,95.$$

*Acétone.*

$$D = \frac{50}{15,1 \times 2} = 1,65; \quad \frac{50}{9,7} = 5,1; \quad \frac{50}{7,3} = 6,85; \quad \frac{50}{4,3 \times 2} = 5,85.$$

*Diéthyle cétone.*

$$D = \frac{50}{16,5 \times 2} = 1,51; \quad \frac{50}{9,3} = 5,4; \quad \frac{50}{7,3} = 6,85; \quad \frac{50}{4,2 \times 2} = 5,95$$

les valeurs 10,4; 15,1 et 16,5 correspondent aux plans 200; ces mêmes valeurs doublées aux plans 100.

De même pour 4,2 et 4,3 (plans 002 ou 001).

La construction graphique des mailles à partir de ces valeurs dans le plan des axes *ac* donne pour les cétones cycliques une maille analogue à celle de la trinitro initiale mais le côté *a* = 20,8 Å.

Pour l'acétone et la diéthyle cétone, on a une maille monoclinique ainsi définie :

$$\begin{array}{lll} a = 35 \text{ Å} & c = 9,8 & \beta = 58^\circ \\ a = 37,6 & c = 9.6 & \beta = 61^\circ \end{array}$$

Le réseau polaire et la maille des esters sont déterminés de la même manière.

TABLEAU VII.

| CHAÎNE EN C <sub>5</sub> . |      | CHAÎNE EN C <sub>6</sub> . |      | CHAÎNE EN C <sub>5</sub> . |      | CHAÎNE EN C <sub>6</sub> . |      | INDICES<br>DES<br>PLANS. |
|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|------|--------------------------|
| d.                         | D.   | d.                         | D.   | d.                         | D.   | d.                         | D.   |                          |
| 15,7                       | 3,18 | 16,1                       | 3,10 | 16,9                       | 2,95 | 17,8                       | 2,81 | 200                      |
|                            | 1,59 |                            | 1,55 |                            | 1,47 |                            | 1,40 | 100                      |
| 9,6                        | 5,2  | 9,3                        | 5,4  | 9,2                        | 5,4  | 9,2                        | 5,4  | 101                      |
| 7,3                        | 6,85 | 7,3                        | 6,85 | 7,3                        | 6,85 | 7,3                        | 6,85 | 101                      |
|                            | 11,9 |                            | 11,9 |                            | 11,9 |                            | 11,9 |                          |
| 4,2                        | 5,95 | 4,2                        | 5,95 | 4,2                        | 5,95 | 4,2                        | 5,95 | 002                      |

REMARQUE : Les valeurs prises pour *d* sont les valeurs moyennes du tableau VI et de la figure 4.

TABLEAU VIII.

|                      | a.     | β.  | c.    | b.                       |
|----------------------|--------|-----|-------|--------------------------|
| C <sub>3</sub> ..... | 36 Å   | 60° | 9,8 Å | Axe de fibre non changé. |
| C <sub>4</sub> ..... | 3,2 Å  | 60° | 9,6 Å | Multiples.               |
| C <sub>5</sub> ..... | 40,5 Å | 58° | 10 Å  | De 5,1 Å.                |
| C <sub>6</sub> ..... | 41,6 Å | 60° | 9,7 Å |                          |



maille dans la position qui donne l'encombrement maximum, on voit qu'on peut les placer de chaque côté des chaînes de résidus de glucose (fig. 9 et 9 bis).

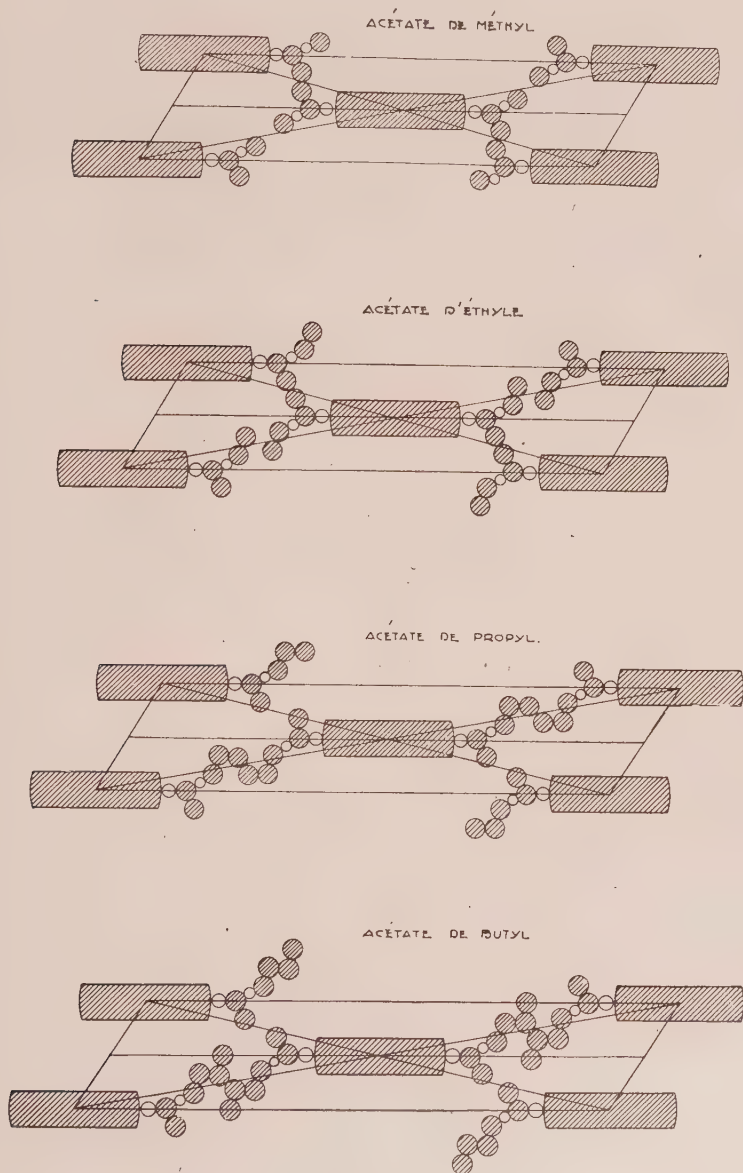


Fig. 9.

*Remarque I.* — Dans les études en milieu liquide le solvant inerte n'a pas d'influence sur les espacements des nouveaux réseaux. Quelques essais faits sur l'acétate de méthyle et l'hexane ont, à ce sujet, confirmé l'étude faite sur les cétones.

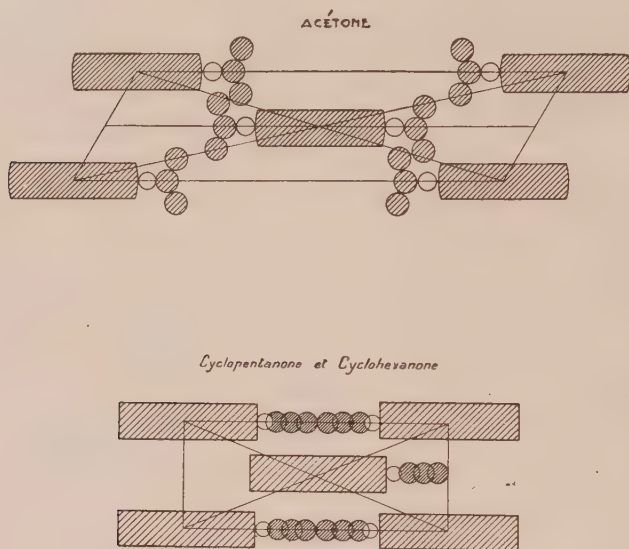


Fig. 9 bis.

*Remarque II.* — Puisque en présence de cétones ou d'esters, la maille de nitrocellulose s'élargit en fonction de l'encombrement de la chaîne introduite, on peut supposer que c'est à cause de leur forme que les nitrates n'ont pas d'influence sur les diagrammes. Il semble, d'après les études faites au moyen des diagrammes d'électrons, que le nitrate de méthyle en vapeur ait une molécule plate. (L'étude au Raman du nitrate de méthyle liquide n'est pas en accord avec cette structure) [21]. On voit que l'étude de la structure des gélatinisants, commencée aussi au point de vue théorique sur les acétates de méthyle et d'éthyle par M. MAGAT, devrait être poursuivie.

## CHAPITRE IV.

### Propriétés mécaniques et optiques des nitrocelluloses gélatinisées.

Pour compléter les résultats fournis par les rayons X, d'autres méthodes physiques peuvent permettre d'atteindre la structure, notamment l'étude des propriétés mécaniques et optiques.

M<sup>lle</sup> M. RAISON et M. MATHIEU (17) ont déterminé des courbes charge-allongement sur des films de nitrocellulose, en plongeant ces films dans des solutions d'un gélatinisant dans un solvant inerte, exactement dans les conditions où nous avons fait l'absorption et l'étude de la structure.

Au début de l'absorption les courbes se divisent en deux portions : une zone d'élasticité et une zone de plasticité. Pour  $N_2 = 0,5$ , toute zone d'élasticité disparaît, le film est plastique dès le début de l'allongement tout en conservant un peu d'élasticité. Il semble que la plasticité soit parfaite lorsqu'on atteint la concentration de 1 gél./1  $\text{NO}_2$ .

Une autre étude a été faite par M<sup>lle</sup> S. PERRIER et M. MATHIEU (18), sur la variation de biréfringence des fibres de nitroramie au cours de l'absorption d'un gélatinisant. La gélatinisation se traduit par une diminution de la biréfringence qui se stabilise pour une concentration moléculaire voisine de  $N_2 = 0,5$ .

Si on continue l'absorption, la biréfringence ne varie plus et elle disparaît instantanément lors du passage en solution.

## TROISIÈME PARTIE.

### GÉLATINISATION ET SOLUBILITÉ DE LA NITROCELLULOSE.

#### Influence du taux d'azote sur la gélatinisation et la solubilité.

On peut dire qualitativement, que la dinitrocellulose est plus soluble que la trinitrocellulose. Mais peut-on trouver une relation précise entre la solubilité et le taux d'azote?

TROGUS, TOMONARI et HESS (5) ont constaté qu'avec l'acétone en solution dans la ligroïne on atteignait une valeur limite de l'absorption d'acétone pour *trois molécules* d'acétone par groupe  $C_6$ ; ce rapport est atteint juste avant la destruction ou la dissolution des fibres. Ces expériences étaient faites sur de la trinitrocellulose à 13,6 p. 100 d'azote, pour laquelle le nombre  $n$  des groupes  $NO_2$  est égal à 2,79. Il semble donc que l'on dépasse quelque peu la proportion de 1 mol. de gél. par groupe  $NO_2$ . Les auteurs ajoutent que si l'on remplace la ligroïne par d'autres solvants la limite varie et apparaît moins nettement.

Dans les premières études (9) entreprises sur l'acétone puis sur la cyclopentanone, nous avions observé deux stades dans la transformation des fibres : lorsque la concentration de une molécule de gélatinisant par groupe  $NO_2$  était atteinte (soit environ 2,15 gél./1  $C_6$  pour la dinitro et 2,75 gél./1  $C_6$  pour la trinitro employée alors), il y avait disparition de la structure fibreuse, mais la matière conservait encore une certaine « rigidité »; puis pour 3 gél./1  $C_6$  il y avait disparition totale de la structure. Pour la dinitro, dès la concentration de 1 gél./1  $C_6$ , la structure fibreuse était déjà très attaquée et ne donnait plus de diagramme X convenable.

En poursuivant ces études, en particulier sur toute la série des esters et des nitrates, nous avons employé, comme nous l'avons dit au début, une trinitroramie à 14,0 p. 100 d'azote (très voisin du maximum théorique). Nous avons constaté alors que l'on pouvait poursuivre les courbes et même les diagrammes au delà de 3 gél./1  $C_6$ . L'état fibreux se conserve bien plus loin.

En faisant agir l'acétone en vapeur sur ces fibres à 14 p. 100, nous avons constaté qu'elles pouvaient garder leur aspect fibreux, même en présence d'acétone pure, et fixer jusqu'à neuf molécules d'acétone par groupe  $C_6$  (sur la courbe  $N_2 = 0,91$ ). Bien entendu, si l'on plonge ces fibres à 14 p. 100 dans l'acétone liquide, elles s'y dissolvent. Cette dissolution est d'ailleurs difficile, nécessite une agitation énergique et donne des solutions de grande viscosité.

On peut donc conclure qu'il y a, au point de vue de la solubilité, une très grande différence de solubilité entre une nitrocellulose à 13,5 p. 100 et une à 14 p. 100 d'azote.

Au cours d'une étude faite actuellement à la Faculté des Sciences de Marseille, M. E. CALVET (19) a constaté que sur une ramie à 14 p. 100 d'azote, la chaleur dégagée par l'absorption de la vapeur d'acétone est simplement proportion-

nelle au poids d'acétone absorbée par les fibres. Il a fait absorber jusqu'à 3,27 acétone/1 C<sub>6</sub>; à ce moment l'état fibreux est encore intact mais la chaleur dégagée devient tellement faible qu'il est impossible de la mesurer. On doit arrêter l'expérience.

Sur une ramie à 11,5 p. 100 la courbe est beaucoup plus complète. On a :

1° Une droite de coefficient angulaire  $\frac{dQ}{dx}$ , voisin du précédent, jusqu'à 3 ac. pour un C<sub>6</sub>. On n'y remarque ni la valeur 1 ac./1 C<sub>6</sub>, ni la valeur 1 ac./1 NO<sub>2</sub>; cependant M. CALVET observe le commencement de la gélatinisation vers N<sub>2</sub> = 0,5, comme nous l'avons déjà observé pour la même dinitro.

2° Une droite de  $\frac{dQ}{dx}$  un peu inférieur jusqu'à 6 ac./1 C<sub>6</sub>.

3° Une droite de  $\frac{dQ}{dx}$  brusquement beaucoup plus faible (de 50 à 8), jusqu'au moment où le poids d'acétone fixé est le double de celui de la nitroramie.

Enfin à ce moment si on prolonge l'expérience ou si on ajoute de l'acétone liquide, on observe un refroidissement intense (alors que la chaleur de dissolution est positive) et la courbe est asymptotique à la droite Q = 17,5 calories, qui représente la chaleur de dissolution totale.

Il est difficile de comparer les deux nitrocelluloses de taux d'azote différents puisque la courbe relative à la nitro à 14 p. 100 ne peut être tracée qu'à son début, où elle se confond avec la courbe de la dinitro.

En résumé, on constate que le taux d'azote a une grosse influence sur la solubilité de la nitrocellulose, mais il est impossible de généraliser les rapports particuliers, signalés au début de ces études, entre le nombre de molécules de gélatinisant fixé et le nombre de groupes NO<sub>2</sub> (9).

Il semble que la valeur N<sub>2</sub> = 0,5 marque le début de la gélatinisation de la dinitro, mais c'est une observation qualitative et non une mesure précise. Ensuite la calorimétrie montre l'importance de la valeur 6 gél./1 C<sub>6</sub>, également pour la dinitrocellulose. Pour la ramie nitrée au maximum on ne saisit aucune valeur particulière.

Il faut aussi remarquer qu'il n'y a pas toujours accord entre la capacité d'absorption et la solubilité. Cela est évident par exemple sur les courbes d'absorption des esters supérieurs. Pour les fortes absorptions la courbe de la dinitro est au-dessus de celle de la trinitro, ce qui semble montrer un accord entre absorption et solubilité; mais pour les faibles absorptions au contraire la courbe de la dinitro est au-dessous, ce qui montre un désaccord.

Pour les nitrates alcooliques la courbe de la dinitro est toujours en dessous sauf pour le premier.

### Différence de solubilité entre phase vapeur et milieu liquide.

Nous avons constaté et signalé, au cours de cette étude, des différences entre l'absorption en phase vapeur et l'absorption en milieu liquide; notamment, la dissolution se produit pour une absorption plus faible en milieu liquide.

Il est certain que les solvants que l'on avait supposés inertes montrent une certaine activité. Mais il y a entre les deux méthodes une autre source de différences, qui ne tient pas à l'influence du solvant. En effet, si nous plaçons des fibres dans les vapeurs d'un gélatinisant pur, dans beaucoup de cas il n'y a pas dissolution; si nous plaçons au contraire les mêmes fibres dans le liquide, il y a dissolution.

On peut faire plusieurs hypothèses pour essayer d'expliquer cette différence :

1° La vapeur qui entoure les fibres n'est pas tout à fait saturante, puisque celles-ci sont suspendues à quelques centimètres au-dessus du liquide;

2° Des forces capillaires, dues à l'imbibition, interviennent en milieu liquide et non en phase vapeur;

3° Enfin un autre aspect de la question est la différence possible de structure moléculaire entre un liquide et sa vapeur.

En réalité le problème est très complexe et plusieurs facteurs doivent intervenir en même temps.

#### CONCLUSION.

Toutes ces méthodes permettent-elles de mieux définir la gélatinisation et la solubilité de la nitrocellulose?

La valeur 1 gél./1 C<sub>6</sub> joue un rôle important dans l'étude de la variation de la structure, mais ne se manifeste pas dans les études thermodynamiques. L'absorption est une réaction continue; l'introduction du gélatinisant dans le réseau modifie la structure, cette modification se manifeste dans les phénomènes où la structure intervient : rayons X, plans de glissement, comportement vis-à-vis de la lumière polarisée. Il est probable que cette valeur définit le début de la gélatinisation. C'est le « composé » 1 gél./1 C<sub>6</sub> qui jouit de propriétés particulières, sauf celle de donner naissance à un palier sur la courbe d'absorption; c'est pourquoi nous avons dès le début de cette étude parlé de « solution solide ».

Les autres valeurs particulières 1 gél./1 NO<sub>2</sub>; 3 gél./1 C<sub>6</sub>; 6 gél./1 C<sub>6</sub>, paraissent jouer un rôle qui dépend du degré de nitration des fibres. Ces valeurs ne se révèlent pas toutes par une même méthode. Les fibres nitrées au maximum sont très peu solubles. Pour les degrés intermédiaires de nitration, il paraît y avoir deux stades dans la dissolution : la disparition de la structure fibreuse et la dispersion totale; mais on ne peut pas en général préciser pour quels rapports se produisent ces deux phénomènes. Les remarques faites dans certains cas particuliers ne peuvent pas être généralisées.

La solubilité des substances naturelles organisées comme la cellulose est un problème très complexe. Quoique la cellulose soit un produit cristallisé on ne peut pas comparer le mécanisme de sa solubilité à celui d'un cristal ordinaire, même à celui d'un corps de poids moléculaire élevé. C'est ainsi qu'un glucoside nitré, par exemple, qui est l'élément constitutif de la nitrocellulose, se comporte

TRINITRORAMIE.



Fig. 4.

TRINITRORAMIE.

Acétate de Méthyle.



Fig. 7.



d'une manière très différente vis-à-vis des solvants, et, s'il est certain que l'étude de la structure d'un sucre nitré apporterait des indications sur la structure de la cellulose, cette étude n'apporterait pas beaucoup de lumière sur la solubilité. Il faudrait plutôt entreprendre l'étude de l'absorption sur d'autres esters de la cellulose. On n'a pas affaire, avec ces molécules polymères, à une réaction où n'interviendraient que des facteurs « d'affinité chimique ». Les lacunes existant dans la substance à dissoudre, la forme et l'encombrement du gélatinisant sont des facteurs aussi importants.

Il faut tenir compte aussi, dans l'absorption en milieu liquide, du solvant supposé inerte, et qui l'est d'autant moins que sa molécule peut se loger plus facilement dans le réseau. Le benzène s'y loge aussi bien que la cyclopentanone, aussi est-ce le solvant le moins inerte. Au contraire l'hexane est une molécule linéaire en  $C_6$  et nous avons vu qu'à partir de cette longueur il était difficile de faire entrer une chaîne dans le réseau.

La solubilité peut en général être considérée comme un problème thermodynamique; mais l'application de la thermodynamique exige que la phase soit homogène en masse, afin qu'elle soit complètement définie par la pression, la température et les variables de composition chimique; aucun autre facteur, en particulier aucun facteur de structure, ne peut entrer dans les équations thermodynamiques, en sorte que le côté de la question étudié par la thermodynamique demeure plus obscur que l'étude de la structure du milieu.

---

## RÉSUMÉ.

Nous avons étudié dans ce travail l'absorption de divers gélatinisants par la nitrocellulose, à la fois du point de vue thermodynamique et du point de vue de la structure.

Les gélatinisants choisis, tant à cause de leur importance théorique que pratique, sont les cétones, les esters des acides gras et les nitrates alcooliques. On sait que ces substances présentent une affinité pour la nitrocellulose parce qu'elles ont un oxygène basique. Mais à côté de ce facteur chimique, un second facteur de la gélatinisation est un facteur « stérique », se rapportant à la structure du milieu et du gélatinisant. Nous avons étudié spécialement ce côté de la question et suivi la variation des structures lorsque l'on allonge la chaîne du gélatinisant.

Les nitrocelluloses étudiées sont des ramies dinitrées et trinitrées.

Nous avons fait les expériences, soit en soumettant les fibres aux vapeurs émises par des solutions de concentration variable du gélatinisant dans l'huile de ricin (qui n'a pas de tension de vapeur propre à la température de  $40^\circ$  adoptée pour nos expériences), soit en plongeant les fibres dans des solutions du gélatinisant dans un solvant inerte, également à différentes concentrations.

Mais ces solutions ne sont pas des solutions parfaites et afin de pouvoir comparer entre eux les différents gélatinisants nous avons pris comme variable

pour définir l'état du système non pas la concentration mais « l'activité » du gélatinisant, au sens défini par LEWIS. L'activité a été déterminée expérimentalement pour les différentes solutions, en fonction de la concentration.

Nous avons choisi comme température de toutes les expériences  $40^{\circ}$  et nous avons prolongé assez la durée de chaque expérience pour être certain d'avoir atteint l'équilibre. A ce moment « l'activité » est la même dans la solution et dans les fibres. Nous avons exprimé les résultats en construisant les courbes de la concentration moléculaire  $N_2$  du gélatinisant dans les fibres de nitroramie en fonction de l'activité  $a_2$ .

Dans la méthode en phase vapeur le dosage du gélatinisant dans les fibres se fait par simple pesée des fibres avant et après l'absorption; en milieu liquide, nous avons déterminé indirectement la quantité de gélatinisant fixé par les fibres d'après la variation de concentration du gélatinisant dans le solvant au cours de l'absorption.

Parallèlement à l'étude thermodynamique, nous avons étudié au moyen des rayons X les variations de structure des phases fibreuses : nitrocellulose-gélatinisant.

Afin de faire cette étude dans les mêmes conditions de milieu que pour la première partie (température, concentration, équilibre) nous avons fait les diagrammes dans une chambre isotherme maintenue à  $40^{\circ}$ , que nous avons décrite :

Nous avons constaté les principales caractéristiques suivantes de ces réactions de gélatinisation.

I. Les courbes d'absorption sont continues, on ne peut pas constater l'existence d'une combinaison définie, on a affaire à des solutions solides.

II. Au début des séries, lorsque l'on introduit des gélatinisants dont la molécule est petite, la courbe d'absorption ne dépend pas du taux d'azote. Quand on allonge la chaîne du gélatinisant, celui-ci rentre mieux dans la trinitro, quand « l'activité » est faible; puis quand celle-ci atteint une valeur assez grande le phénomène est inversé : le gélatinisant rentre mieux dans la dinitro, mais celle-ci perd son aspect fibreux. Ceci peut s'expliquer par des raisons d'encombrement spatial sur lesquelles nous allons revenir après avoir parlé de la structure.

III. Les chaînes de nitrocellulose s'écartent régulièrement en fonction de la grandeur du gélatinisant introduit dans le cas de l'absorption des cétones et des esters. Avec les nitrates alcooliques, il n'y a pas de changement appréciable dans le diagramme.

Pour chacun des gélatinisants étudiés le nouveau réseau est obtenu à partir de la concentration d'une molécule de gélatinisant pour un anneau en  $C_6$ . Au delà de cette concentration le réseau ne change plus, jusqu'à ce qu'on atteigne la dissolution complète.

Nous avons construit au moyen du réseau polaire, les nouvelles mailles correspondant à la phase solide : nitrocellulose-gélatinisant.

Cette variation progressive de la maille permet d'expliquer la forme des courbes, signalée plus haut : le réseau de la trinitro est plus large que celui de la dinitro, lorsque l'on a affaire à de petites molécules de gélatinisant elles pénètrent aussi facilement dans une maille ou dans l'autre, mais lorsque la molécule de gélatinisant est plus grosse, celui-ci pénètre plus facilement dans la trinitro, et quoique la maille soit progressivement écartée une structure régulière peut se conserver, les forces de valence secondaires qui unissent les chaînes sont encore suffisamment fortes. Au contraire avec la dinitro, le gélatinisant a plus de difficulté pour trouver sa place mais ce qui se fixe détruit complètement l'ordre de la structure et dans ce cas la partie supérieure de la courbe monte brusquement, elle ne correspond presque plus à une fixation à l'état solide mais plutôt à une courbe de solubilité proprement dite, il n'y a plus de structure, le diagramme de rayons X correspond à un gel amorphe. De même on peut dire que la fixation des nitrates ne modifie pas les diagrammes parce que leur molécule est probablement plane et pénètre dans la maille sans écarter les chaînes cellulosiques.

IV. L'absorption des gélatinisants est réversible et l'on revient par chauffage assez prolongé à la structure initiale, à condition que l'état fibreux n'ait pas été détruit au cours de l'absorption.

Nous avons dans le cas particulier de la gélatinisation de la nitrocellulose, étudié et séparé en ses phases successives le phénomène important de la solubilité des molécules polymères. Nous avons montré l'importance de la notion d'encombrement spatial et le rôle fondamental de la structure dans la solubilité.



## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C.-G. BOISSONAS et KURT MEYER, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1937, 783. — K. MEYER et A. J. A. VAN DER WYK, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1940, 488.
- (2) S. PAPKOV, S. ROGOWIN et V. KARGIN, *Ac. Phys. Ch. U. R. S. S.* **8**, n° 5, 1938, 647.
- (3) KISOU KANAMARU, et YU YAN CHAO, *Kolloid. Z.* **84**, 1938, 85.
- (4) J. C. DERKSEN, J. R. KATZ, K. HESS, C. TROGUS, *Z. Physik. Chem. (A)* **149**, 1930, 371. — J. R. KATZ, J. C. DERKSEN, C. A. KRAMERS, K. HESS, C. TROGUS, *Z. Physik. Chem. (A)* **151**, 1930, 145. — J. R. KATZ, I. C. DERKSEN, K. HESS, C. TROGUS, *Z. Physik. Chem. (A)* **151**, 1930, 163 et 172.
- (5) C. TROGUS, T. TOMONARI, K. HESS, *Z. Physik. Chem. (B)* **16**, 1932, 351. — K. HESS, T. TOMONARI, C. TROGUS, *Z. Physik. Chem. (B)* **16**, 1932, 374. — T. TOMONARI, C. TROGUS, K. HESS, *Z. Physik. Chem. (B)* **17**, 1932, 241.
- (6) M. VADANO, K. HESS, C. TROGUS, *Z. Physik. Chem. (B)* **30**, 1935, 159, 183, 232.
- (7) J. DESMAROUX, *C. R.* 1934, **199**, 148. — J. DESMAROUX, M. MATHIEU, *Mémoires des Poudres* **26**, 180, 1934-1935.
- (8) M. MATHIEU, *Réactions topochimiques*, HERMANN 1936.
- (9) J. DESMAROUX, R. VANDONI, Th. PETITPAS, Absorption de la cyclopentanone par la nitrocellulose. *C. R.* **201**, 1935, 1392. — M. MATHIEU, Th. PETITPAS, Étude aux Rayons X de l'absorption de la cyclopentanone par la nitrocellulose. *C. R.* **202**, 1936, 46. — J. DESMAROUX, M. MATHIEU, Th. PETITPAS, Étude de l'absorption de la cyclopentanone par la nitrocellulose. *Mémoires des Poudres* **28**, 1938, 204. — Th. PETITPAS, Gélatinisation des nitrocelluloses. *J. Chim. Phys.* **37**, 1940. — J. DESMAROUX, M. MATHIEU, Th. PETITPAS, G. DESSEIGNE, Sur l'absorption de certains esters d'alcoyl par les nitrocelluloses. *C. R.* **212**, 50, 1941. — Th. PETITPAS, M. MATHIEU, Étude des structures des phases fibreuses, nitrocellulose-acétates d'alcoyl, nitrocellulose-acétone. *C. R.* **212**, 52, 1941.
- (10) R. VANDONI, (Non publié encore.)

- (11) L. BRISAUD. C. R. du XIV<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle. Paris 1935. Mémorial des Poudres, t. XXIX (1939), p. 147.
- (12) SCHREINEMAKERS. Z. Phys. Chem. **11**, (1893).
- (13) M. MATHIEU. C. R. **200**, 143 et 401 (1935).
- (14) J.-J. TRILLAT. J. Phys. s. VII, **5**, 1934.
- (15) Th. PETITPAS. J. Chim. Phys. **37**, 1940.
- (16) Ch. MAUGUIN. Bull. Soc. Franç. Minéralogie XLVIII (1926).
- (17) M. RAISON et M. MATHIEU. C. R. **212**, 157 (1941).
- (18) S. PERRIER et M. MATHIEU. C. R. **214**, 70 (1942).
- (19) E. CALVET. Annales de la Faculté des Sciences de Marseille, s. II, XV, I; 1941. C. R. **212**, 1941.
- (20) BAYER et VILLIGER. Ber. **34**, 1901. — Ber. **35**, 1902.
- (21) J. CHEDIN. Étude de la structure de l'acide nitrique et du nitrate de méthyle. J. Phys. série VII, t. X (1939).

## DEUXIÈME THÈSE.

---

Propositions données par la Faculté.

### IRRÉGULARITÉS DES RÉSEAUX CRISTALLINS ET SPECTRES DE RAYONS X.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 janvier 1943.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

PAUL MONTEL.

Vu

et Permis d'imprimer.

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

GILBERT GIDEL.





